

UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS - UFR Sciences
Ecole Doctorale de Sciences Fondamentales et Appliquées

THESE

Pour obtenir le titre de
Docteur en Sciences
de l'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis
Discipline : Physique

Présentée et soutenue par
Sylvain JOBLLOT

Croissance d'Hétérostructures à base de GaN sur substrat de silicium orienté (001) : application aux transistors à haute mobilité d'électrons

Thèse dirigée par Yvon CORDIER

Soutenue le 29 Novembre 2007

Jury :

Philippe Lorenzini	Président de Jury	LEAT - CNRS
Michel Gendry	Rapporteur	INL - CNRS
Eva Monroy	Rapporteur	CEA - DRFMC
Didier Théron	Examineur	IEMN - CNRS
Bruno Gérard	Examineur	Thales
Daniel Bensahel	Examineur	STMicroelectronics
Yvon Cordier	Directeur de thèse	CRHEA – CNRS

Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses applications CRHEA-CNRS, Valbonne
STMicroelectronics, Crolles

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Yvon Cordier mon directeur de thèse pour son soutien et surtout d'avoir cru en moi depuis mon stage d'ingénieur jusqu'à la thèse. Merci Yvon pour tes conseils précieux et ta disponibilité durant ces trois-quatre années. Je pense que personne ne me contredira lorsque je dis que tu es une personne avec qui il est très agréable de travailler.

Je remercie également Fabrice Semond de m'avoir appris à dompter ANISET notre réacteur d'EJM mais également pour tous ces conseils éclairés concernant la croissance en générale.

Je tiens également à remercier Vincent Le Goasoz initiateur de cette thèse du côté de STMicroelectronics pour avoir permis cette étude dans un domaine très éloigné de la filière silicium. De la même façon, je remercie également Daniel Bensahel pour avoir supporté cette collaboration.

Enfin, je remercie Jean-Yves Duboz, chef de laboratoire, de m'avoir accueillie au sein du Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA).

Bien entendu, ce travail n'aurait pu aboutir sans le soutien, l'aide, l'expérience de toutes les personnes travaillant au laboratoire. Un grand merci en particulier à Philippe Vennéguès, le « roi » du TEM, pour ta grande disponibilité, ton expertise et tes conseils tout au long de ses trois années mais aussi pour ton rapport humain. Merci également à Stéphane Vézian pour les belles images STM, mais bien sûr pour ton aide et expérience et bien sûr ton humour. Un grand merci également à Eric Feltin, le « roi » de l'EPVOM sur silicium, pour ton aide au début de cette thèse, sans toi et ton expérience, je pense que mon étude en EPVOM n'aurait pu être développée. J'en profite pour te remercier pour tous les bons moments hors travail passés ensemble. Je remercie également Sophie Laügt pour avoir partagé ton expérience en diffraction des rayons X. Merci également à Luan N'Guyen pour les images MEB et surtout pour ton sourire quotidien, surtout ne change pas... Un grand merci à Olivier Toterreau pour les images TEM et d'avoir tenu au top l'AFM, au technicien et ingénieur sans qui les bâtis d'épitaxie auraient du mal à tomber en marche, je pense entre autre à Isabelle Hoffmann-Rothe, Boris Poulet, Emmanuel Beraudo et Denis Lefebvre. Merci également Mathieu Leroux pour tes conseils expérimentés en photoluminescence, et merci Philippe Lorenzini pour tes simulations précieuses de mobilité et Jean Massies pour tes conseils expérimentés durant ces trois ans. Thierry Chassagne, Marcin Zielinski, Andre Leycuras et Marc Portail, je voulais également vous remercier pour votre aide quotidienne, votre disponibilité et bonne humeur pour la réalisation des désoxydations sous hydrogène. Un spécial merci à Sébastien Chenot pour ton aide lors du process des transistors HEMT et autres essais de gravure, sans toi il est clair que la salle blanche du CRHEA ne serait pas ce qu'elle est. Merci pour tous les moments passés ensemble également hors du travail bien sûr Finalement, je conclurais par remercier Eric, Patrick, Isabelle, Anne-Marie et Michèle pour leur aide durant ces trois années.

Cette thèse fut également l'occasion de rencontrer des personnes avec qui des liens ont pu se nouer. Tout d'abord, je pense à mes collègues et ami(e)s de bureau, dans l'ordre avec les années, le grand Franck Natali qui lors de mon arrivé m'a formé aux soirées Caliente Cannoise, Benjamin Damilano qui a permis à la salsa de survivre au CRHEA et de la

pérenniser sur la côte entière, bien sûr Maxime Hugues et Mirja Richter pour leurs soutiens et qui doivent écrire leurs remerciements en même temps que moi. Félicitations à tous les deux. Max tu es un collègue de bureau de rêve, bon courage à toi pour la suite et à bientôt. Mirja merci de m'avoir fait visiter la French Riviera, bon courage également à toi pour la suite. Enfin, je finirais par le batteur phare de CRHEATEEN et dernier survivant du bureau, je nommerais Nicolas Baron, bon courage à toi pour la fin de thèse et tout et tout. Il s'agit d'une bonne transition pour remercier bien entendu tous les membres de CRHEATEEN, il est intéressant de voir effectivement que la musique est présente en chacun d'entre nous, je citerais donc Jean-Michel Chauveau, notre grand parleur et bassiste (ptit bonjour également à ta petite famille et Hyonju), Sébastien Pezzagna, le roi des accords à la guitare, bonne chance à toi également pour le futur, Mohamed Al Khalfioui alias MAK la force tranquille à la percussion, et à nouveau Boris Poulet à la trompette, Denis Lefebvre au chant et Luan N'Guyen à la caméra. Nos enregistrements resteront gravés sur CD certes mais dans la mémoire également, merci à tous pour ces moments et pour tout le reste. Un grand clin d'œil et merci à Julien Brault, Julius merci pour tes fous rires, j'en profite pour passer le bonjour également à Midore et la petite Noemi (qui l'aurait dis il y a trois ans !). Un grand merci également à Joëlle (alias Miss Obsession), pour toutes les soirées Salsa. Je pense également à Arnaud et Elodie, les Tchtis du nord, Vincent et Christelle, mes voisins valbonnais. Jean-Marc Bethoux merci à toi également pour ton aide lors des derniers mois de la rédaction de thèse, et à bientôt sur grenoble. Et enfin, une première spéciale dédicace à mon grand poto Mohamed Azize alias M'a, Azize, Momo... merci pour ton soutien durant les trois années de thèse, pour les soirées passées ensemble au labo, et également aux grands moments hors labo et merci pour m'avoir supporté durant cette dernière année... et enfin, une deuxième spéciale dédicace à Amélie Dussaigne, merci vraiment pour ton soutien quotidien durant les trois années dans le sud et surtout pour cette dernière année, tout simplement un grand merci à toi pour tout.

Je souhaite un grand courage également aux futurs potentiels docteurs que j'ai pu côtoyer par ordre d'arrivée Nico, Pierre, Tobias, Jean-Christophe...

Avant de finir, je voulais remercier également tous mes potos de Chalon, à Flo, pour leur soutien durant toutes ces années et pour avoir su me prendre comme je suis tout simplement, merci beaucoup.

Et bien sûr merci à mes parents pour leur soutien quotidien, cette thèse est également la votre, merci pour tout.

Voilà, c'est la fin d'une thèse mais d'une période également avec plein de bons souvenirs...

A mes grands parents, et à Fabien.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : Les nitrures d'éléments III.....	5
I.1. Caractéristiques cristallines et propriétés des nitrures d'éléments III :	5
I.1.1. Caractéristiques cristallines :	5
I.1.2. Propriétés optiques et structure de bande:	7
I.1.3. Propriétés électriques et de transport :	13
I.2. L'hétéro-épitaxie du GaN et de ses alliages	14
I.2.1. Effets des contraintes liées à l'hétéroépitaxie :	18
I.2.1.1. Rappel de mécanique des milieux continus :	18
I.2.1.2. La relaxation des contraintes	20
I.3. Les techniques de croissance	28
I.3.1. L'épitaxie en phase vapeur d'organo-métallique	29
I.3.2. L'épitaxie par jets moléculaires.....	31
I.4. Etat de l'art de la croissance de GaN sur silicium à la fin de l'année 2003	31
I.4.1. Croissance de GaN sur Silicium (111)	32
I.4.2. Croissance de GaN sur Silicium (001)	32
CHAPITRE II : Caractéristiques de la surface de silicium orientée (001)	38
II.1. Particularité des surfaces (111) et (001) du silicium.....	38
II.2. Techniques permettant de limiter la présence des deux orientations	48
II.3. Optimisation de la préparation de surface avant épitaxie	52
II.3.1. Procédés de désoxydation sous ultra-vide.....	53
II.3.2. Procédé de préparation ex-situ à haute température sous H ₂	57
II.4. Conclusion.....	62
CHAPITRE III : Croissance de GaN sur Si(001) par EJM.....	67
III.1. Influence du recuit haute température sous hydrogène :	69
III.1.1. Etat de la surface avant épitaxie.....	69
III.1.2. Influence de la préparation de surface sur la qualité cristalline	72
III.2. Choix de la désorientation du substrat :	75
III.2.1. Influence de la désorientation sur le processus de croissance :	76
III.2.2. Influence de la désorientation sur les caractéristiques structurales du GaN :	81
III.2.2.1. Détermination de la proportion des orientations GaN _{SA} :GaN _{SB}	81
III.2.2.2. Relation épitaxiale d'une couche de GaN épitaxiée sur Si(001) désorienté de 6° suivant [110].....	82
III.2.2.3. Caractéristiques structurales et densité de dislocations :	84
III.2.2.4. Propriétés optiques.....	88
III.2.2.5. Influence de la désorientation du substrat sur l'état de contrainte.....	90
III.3. Influence de l'étape de nucléation :	93
III.3.1. Influence de la nucléation sur le procédé de croissance	94
III.3.2. Influence de la nucléation sur les propriétés structurales et optiques:	96
III.4. Utilisation des alternances AlN/GaN	99
III.4.1. Mise en avant des effets des alternances AlN/GaN	102
III.4.1.1. Limitation de l'utilisation d'une seule alternance AlN/GaN sur Si(001)	102
III.4.1.2. Influence de la multiplication du nombre d'alternances AlN/GaN	104
III.4.2. Tentative d'explication	108

III.4.2.1 Etude de la cinétique de relaxation de la contrainte compressive dans le buffer de GaN induite par l'empilement AlN/GaN	108
III.4.2.2. Interprétation de la cinétique de relaxation par microscopie électronique en transmission	112
III.4.3. Contrainte bi-axiale et fissuration des couches.....	128
III.4.4. Conclusions.....	130
III.5. Corrélations entre propriétés physiques du GaN	132
III.5.1. Corrélation contrainte - propriétés optiques	132
III.5.2. Corrélation twist – densité de dislocations	136
III.5.3. Corrélation propriétés optiques – densité de dislocations.....	139
III.6. Conclusion	141
CHAPITRE IV : Croissance de GaN sur Si(001) par EPVOM	146
IV.1. Relation épitaxiale et structure cristalline.....	147
IV.1.1. Structure cristalline et relation épitaxiale	148
IV.1.2. Détermination de la polarité	150
IV.2. Influence de la désorientation du substrat de silicium (001)	151
IV.2.1. Evolution des propriétés optiques avec la désorientation du substrat	157
IV.2.2. Evolution de la taille des grains avec la désorientation.....	164
IV.3. Effet des différents traitements thermiques pré-croissance	168
IV.3.1. Effet d'une préparation du substrat à haute température sous ultra-vide :	168
IV.3.2. Effet d'une préparation du substrat à haute température sous hydrogène	168
IV.4. Optimisation du procédé de croissance du buffer AlN.....	171
IV.4.1. Optimisation de l'étape de nucléation	171
IV.4.2. Influence de l'épaisseur du buffer AlN	175
IV.4.3. Structure hybride EJM -EPVOM.....	178
IV.5. Conclusion	182
CHAPITRE V : Dispositifs hyperfréquences.....	186
V.1. Les transistors HEMTs et leurs applications.....	186
V.2. Rappel sur les transistors AlGaIn/GaN	188
V.2.1. Notions de polarisation spontanée et piézoélectrique	188
V.2.2. Notions de gaz bidimensionnel	190
V.3. Influence des défauts sur les propriétés électriques des structures HEMTs réalisées sur Si(001) par EJM.....	195
V.3.1. Mise en avant de l'effet des alternances AlN/GaN sur les propriétés de transport: influence de la densité de dislocations traversantes.....	195
V.3.2. Mise en avant de l'effet de la désorientation sur les propriétés de transport: influence de l'orientation minoritaire de GaN.	199
V.3.3. Confirmation de la diffusion liée au désordre d'alliage : amélioration des propriétés de transport.....	201
V.3.4. Etat de l'art	205
V.4. Résultats radio-fréquence et en puissance :	210
V.4.1. Procédé de fabrication	211
V.4.2. Performances DC et micro-onde.....	212
V.4.3 Mesure de puissance en large signal	215
V.5. Conclusions	216
CONCLUSION.....	219

ANNEXE A : Diffraction de rayons X et qualité structurale.....223

ANNEXE B : Suivi de la courbure d'une structure HEMT par mesure in situ.....229

ANNEXE C : Etudes complémentaires de la croissance de GaN par EPVOM sur substrat de silicium (001).....233

ANNEXE D : Développement du procédé de fabrication d'un transistor HEMT au CRHEA.....239

EN FIN DU MANUSCRIT : Publications servant à la compréhension du manuscrit :

Effet d'une préparation du substrat à haute température sous ultra-vide : « Hexagonal C-axis layers grown by Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy on Si(001) », Journal of Crystal Growth 280, pp 44-53 (2005)

Résultat en puissance à 10GHz: « Performance of Unstuck Γ Gate AlGaIn/GaN HEMTs on (001) Silicon substrate at 10GHz », proceeding EUMIC 2008.

Introduction

Depuis maintenant une quinzaine d'années les nitrures d'éléments ont concentré de nombreux efforts de recherche. Les composants à base de GaN, ou plus globalement d'éléments III-N comme InN et AlN, possèdent de nombreux avantages dans les domaines variés de la microélectronique ou de l'optoélectronique. Ainsi, depuis le début des années 1990, l'utilisation de puits quantiques à partir de l'alliage ternaire InGaN permet une émission de lumière dans tout le domaine du visible. Les études réalisées par S. Nakamura au début des années 1990 ont ainsi permis l'obtention des premières diodes électroluminescentes bleues et par la suite du premier laser à semiconducteur émettant dans le bleu. Le marché actuel de ces dispositifs à base de GaN (LED bleue, LED blanche, laser bleu et violet,...), estimé en 2006 à environ 3 Milliards de \$, est dominé par des entreprises telles que Nichia, Lumiled, Osram ou encore CREE et Sony. Leurs futures applications dans l'éclairage de masse, au sein de l'industrie automobile, ou encore dans le stockage d'informations permet de prédire un triplement du marché mondial d'ici 2012. Le deuxième type de marché où les composants à base de GaN possèdent des avantages non négligeables concerne les dispositifs RF ou de puissance. En effet, les dispositifs HEMTs à base d'hétérojonctions AlGaIn/GaN présentent de grands avantages en termes de tenue en puissance, en fréquence et de stabilité chimique, en comparaison avec les dispositifs actuels LD-MOS (marché actuel de 440M\$) ou à base de GaAs. Ainsi, de nombreuses applications s'ouvrent pour le GaN, en plus des amplificateurs RF de puissance au sein des stations de base, ou de transistors RF dans les infrastructures « Wireless ». Nous pouvons entre autre citer la réalisation de convertisseurs DC/DC ou DC/AC dans l'industrie automobile par exemple, ou même de MEMS pour la détection (pression,...) dans des environnements agressifs, ou encore de switch RF... Le marché de ces applications dans la microélectronique de puissance RF, à l'heure actuelle encore faible, devrait atteindre 500M\$ au début des années 2010. Il s'ensuit une estimation du marché total des nitrures proche de 10 Milliards de \$ à partir de 2010 ce qui permet de placer le GaN et ses alliages comme un matériau à part entière dans la microélectronique. Il est également intéressant de préciser que ce matériau en est encore au stade de la recherche dans des domaines aussi variés que la spintronique, ou encore la réalisation de laser à polaritons...

La disponibilité de substrats de GaN n'étant que très récente (2002-2003), les premières études et développements de composants à base de GaN ont été réalisés sur des substrats tels que le saphir, le SiC ou encore le silicium orienté (111) comportant des

avantages en termes de symétrie de surface, de paramètre de maille ou de transparence au rayonnement visible, de conductivité thermique et de taille. Ainsi, de nombreuses techniques sont actuellement utilisées par les différents fondeurs et fabricants de composants faisant chacun d'eux une particularité. Nous pouvons citer, en outre Nichia, Velox, Lumileds ou Osram utilisant du GaN/saphir fourni par TDI, NTT, CREE spécialisés dans la réalisation de couches et de composants à base de GaN sur substrat SiC, Sumitomo, Lumilog, Kyma vendant à Nichia, NEC ou Sony leurs substrats de GaN autosupportés, et enfin, des sociétés comme AZZURO, Nitronex, Picogiga spécialisées dans la croissance de couches de GaN sur silicium orienté (111).

Le substrat de silicium présente plusieurs avantages. Sa conductivité thermique est certes plus faible que celle du SiC mais est tout de même comparable à celle du GaN. Le silicium étant le substrat de base de la microélectronique actuelle, son élaboration est maîtrisée et permet l'obtention de substrats de grande taille (8'' - 12'') avec une grande disponibilité et des coûts très compétitifs. Le silicium comporte également des avantages en termes d'intégration et il peut être gravé facilement, l'industrie MOS actuelle est basée sur le silicium. Néanmoins, l'orientation de prédilection dans ce domaine n'est pas l'orientation (111) mais plutôt l'orientation (001) et plus récemment (110). Ainsi, en vue d'une intégration monolithique de futurs composants à base de GaN au côté d'un circuit intégré de technologie MOS ou bipolaire, il était intéressant de se lancer dans la mise au point d'un procédé de croissance de GaN sur l'orientation (001). C'est la raison pour laquelle la société STMicroelectronics a décidé de démarrer avec le CRHEA, début 2003, une étude exploratoire de croissance de GaN sur substrat de silicium orienté (001). C'est dans ce cadre que mon travail de thèse a commencé 10 mois plus tard avec pour principaux objectifs la mise au point d'un procédé de croissance sur ce type de substrat par les deux techniques de croissance habituelles d'épitaxie par jets moléculaires (EJM) et d'épitaxie en phase vapeur d'organo-métallique (EPVOM) ; et l'obtention d'un transistor HEMT délivrant une puissance supérieure à 2W/mm et fonctionnant dans la gamme de 1 à 10 GHz. Jusqu'à cette étude ce type de substrat n'avait été utilisé, durant les années 1990, que pour l'élaboration de couches de GaN cubique sans trop de succès. Rappelons en effet que la phase stable des nitrures d'éléments III est la phase wurzite ce qui explique l'utilisation généralement de substrats à symétrie de surface hexagonale.

La surface (001) du silicium possède ainsi en plus des inconvénients déjà présents sur l'orientation (111), (on peut citer la grande différence de coefficient de dilatation entre le silicium et le GaN induisant une contrainte extensive importante au refroidissement, la forte

réactivité de surface ou encore le fort désaccord de paramètre de maille) deux autres caractéristiques qui ont leur importance. En effet, l'orientation (001) est de symétrie de surface carrée, et enfin, la désorientation résiduelle inévitable du substrat nominal imposée par la découpe induit la présence de terrasses séparées par des marches de hauteur mono-atomique qui ont posé de nombreux problèmes, durant les années 1980 et 1990, lors de la mise au point de procédés de croissance de GaAs sur ce même substrat, par la présence de domaines désorientés appelés également domaines d'antiphases.

Dans le chapitre I, je présenterai les généralités concernant les nitrures d'éléments III. J'en profiterai, dans un premier temps, pour rappeler quelques bases sur les propriétés cristallines, électriques et optiques du GaN et de ses alliages. Dans un second temps, afin d'introduire les difficultés introduites par l'hétéro-épitaxie, je présenterai l'état de l'art actuel des propriétés structurales du GaN épitaxié sur les différents substrats, entre le saphir, le SiC, le silicium en les comparant à celles obtenues sur pseudo-substrat de GaN. Je rappellerai également les effets induits par l'hétéroépitaxie sur l'état de contrainte des couches et les deux modes de relaxation possibles par la présence de dislocations ou encore par la création de fissures. Enfin, je présenterai rapidement les deux techniques de croissance utilisées : l'EJM et l'EPVOM, ainsi qu'un historique de l'hétéro-épitaxie du GaN sur les substrats de silicium orientés (111) et (001).

Le chapitre II sera consacré à la présentation des différences des propriétés de surface des deux orientations du silicium (111) et (001) du silicium. Entre autre, en présentant les densités atomiques et les différentes reconstructions de surface, cela me permettra de discuter l'influence de l'orientation sur la réactivité de la surface à l'ammoniac, d'introduire la notion et l'origine des domaines cristallins désorientés de 30°, nommés « domaines d'antiphase » lors de l'hétéroépitaxie de GaAs sur Si(001), et enfin de définir la faible cohérence entre les réseaux cristallins induite par la symétrie de surface carrée de l'orientation (001). Nous en profiterons pour présenter les solutions utilisées pour limiter la présence des domaines désorientés sur l'orientation (001): d'une part, l'utilisation de substrat désorienté suivant la direction [110], et d'autre part, l'optimisation du procédé de désoxydation avant épitaxie par l'utilisation d'une préparation de surface haute température sous ultra-vide ou sous hydrogène.

Les chapitres III et IV auront pour objectifs de présenter les points clefs de l'optimisation de la croissance dans les deux techniques de croissance EJM et EPVOM respectivement. Nous montrerons ainsi, dans les deux cas, l'influence de la désorientation du

substrat sur la qualité cristalline et l'état de contrainte, et ainsi les différences entre chacune des techniques. De la même façon nous montrerons l'influence positive du recuit à haute température sous hydrogène effectué avant la croissance. L'importance de l'étape de nucléation et de certaines conditions de croissance sera également spécifiée dans les deux cas. Concernant la croissance d'hétérostructures par EJM, nous développerons comment, par l'insertion de plusieurs alternances AlN/GaN, il nous a été possible d'obtenir des couches de GaN ainsi que des structures HEMTs AlGaN/GaN non fissurées avec des propriétés proches de celles obtenues sur l'orientation (111) du silicium. Nous en profiterons pour proposer un modèle de relaxation de la contrainte d'une couche de GaN épitaxiée par EJM sur un tel empilement en développant les différents systèmes de relaxation mis en jeu (par les dislocations traversantes ou encore la rugosité de surface). Dans le même temps, nous verrons que le système d'annihilation des dislocations leur est intimement lié.

Finalement, dans le chapitre V, après avoir présenté rapidement l'état de l'art actuel des transistors HEMTs réalisés sur substrats SiC et Si(111) ainsi que les propriétés physiques du gaz bidimensionnel d'électrons formé à l'interface de l'hétérojonction AlGaN/GaN, je développerai les performances statiques obtenues sur les structures AlGaN/GaN épitaxiées par EJM sur silicium (001). Je présenterai ainsi l'influence de la désorientation du substrat ainsi que de la densité de dislocations traversantes sur les propriétés de transport et électriques. Nous verrons que celles-ci se rapprochent de celles obtenues sur l'orientation (111). Enfin, je terminerai ce chapitre par les premiers résultats de puissance obtenus en RF (à 2.14GHz) sur l'orientation (001) silicium, en collaboration avec l'IEMN (Lille) après la réalisation d'un transistor HEMT de longueur de grille sub-micronique ($L_g = 0.1\mu\text{m}$).

Chapitre I : Les nitrures d'éléments III

I.1. Caractéristiques cristallines et propriétés des nitrures d'éléments III :

I.1.1 Caractéristiques cristallines :

Les nitrures d'éléments III, ou encore plus communément appelés, les matériaux de la famille III-N (soit AlN, GaN, InN et leurs alliages) possèdent deux structures cristallines : la structure blende de zinc et la structure wurtzite appartenant respectivement aux groupes d'espace F-43m et P6₃mc (Figure I.1).

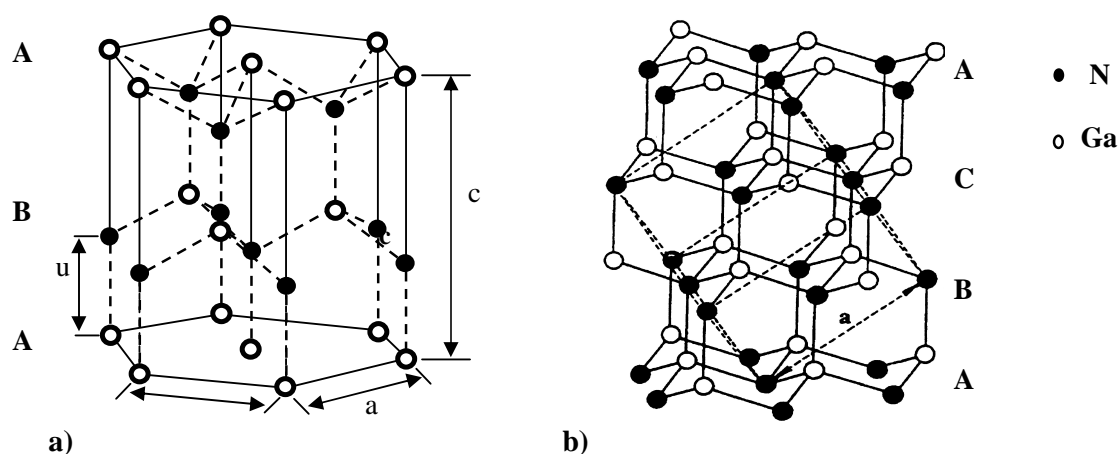


Figure I.1 a) Structure wurtzite et b) blende de zinc des nitrures d'éléments III

La phase blende de zinc, la moins stable thermodynamiquement, peut être obtenue lors de l'épitaxie de nitrure sur des substrats cubiques orientés suivant la direction cristallographique [001], comme par exemple le silicium [1], l'arséniure de gallium [2] (GaAs) ou encore le 3C-SiC [3] (ou β -SiC) et le MgO [4]. Malgré une qualité structurale actuellement moindre que celle obtenue pour la phase wurtzite, la phase blende de zinc ne présente pas de polarisation spontanée ce qui peut être un avantage pour certaines applications, par exemple pour l'opto-électronique, l'effet Stark n'étant plus présent, le rendement quantique dans les composants doit s'en voir augmenter.

La phase wurtzite, la plus stable thermodynamiquement de par les liaisons tétraédriques et l'attraction ionique entre atomes, est composée de sous réseaux hexagonaux compacts, l'un occupé par l'azote et l'autre par l'élément III (Ga, Al ou In), décalés de $3/8c$.

(c correspondant au paramètre de maille suivant l'axe (0001) et équivalent à deux monocouches). La différence d'énergie totale ΔE_{WZ-ZB} entre les deux phases, déterminée par calculs abinitio [5] est de -9.88meV par atome pour le GaN, -18.41meV par atome pour l'AlN et -11.44meV pour InN. Il semble déjà clair que la phase blende de zinc sera plus difficile à obtenir lors de la croissance de l'AlN.

La structure wurtzite non centro-symétrique ainsi que la forte ionicité des liaisons métal-N suivant l'axe \vec{c} (0001) conduisent à la formation d'un dipôle. A l'échelle macroscopique, cet effet entraîne la présence d'une polarisation spontanée (P_{SP}) maximale suivant cet axe. Sa direction va dépendre de l'orientation des liaisons métal-N suivant l'axe de croissance. Par convention, la direction du champ électrique de polarisation est orientée de la charge la moins électronégative (ici le métal) à la charge la plus électronégative (ici l'azote) soit l'orientation (0001). Dans le cas du GaN, on associe la polarité Ga pour une direction de croissance orientée (0001) et la polarité N pour une direction de croissance orientée (000-1) (Figure I.2).

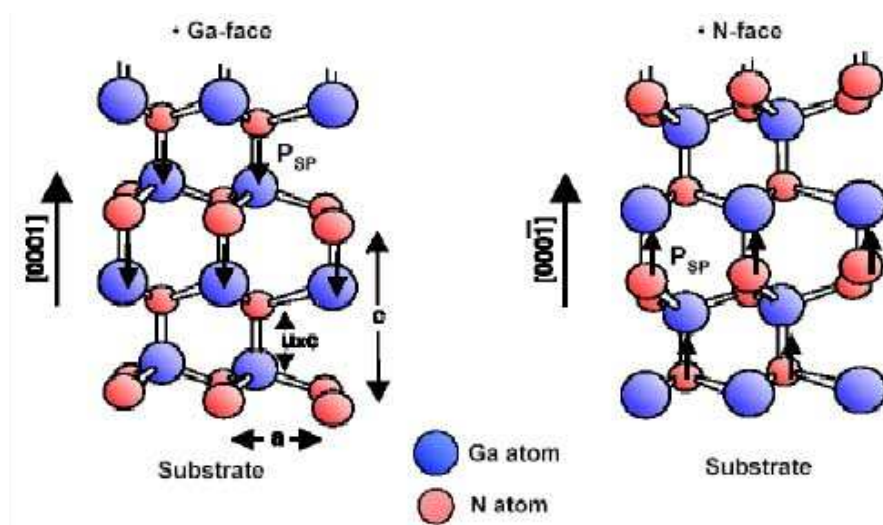


Figure I.2 Schéma des deux polarités possibles (Ga et N) pour le binaire GaN [6]

La déformation sous l'effet d'une contrainte d'une telle structure entraîne l'apparition d'une polarisation piézoélectrique (P_{Piezo}) qui vient s'ajouter à la polarisation spontanée et dont le signe dépend de l'état de contrainte (extension ou compression suivant l'axe \vec{c}).

Les paramètres de maille a et c des matériaux nitrures d'éléments III GaN, AlN et InN dans la phase wurtzite sont résumés dans le tableau (Tableau I.1) suivant :

	a (Å)	c (Å)	$\Delta a/a$
GaN [7]	3.1878	5.185	0
AlN [8]	3.112	4.982	-2.4%
InN [8]	3.538	5.703	10.9%

Tableau I.1 Paramètres de maille a et c et désaccord paramétrique par rapport au GaN pour le GaN, l'AlN et l'InN.

I.1.2. Propriétés optiques et structure de bandes:

L'énergie de bande interdite des nitrures d'éléments III à température ambiante ($T=300K$) s'étend de 0.8eV pour l'InN à 6.2eV pour l'AlN en passant par 3.4eV pour le GaN. Cette caractéristique a été une des clefs du succès de ces matériaux. En effet, ces énergies correspondent à un spectre de longueur d'onde allant de l'infrarouge (1.55 μm) jusqu'à l'ultraviolet profond (200nm) (Figure I.3). Les alliages InGaN permettent de couvrir l'ensemble du spectre visible. Ainsi, l'élaboration de diodes électroluminescentes à puits quantiques InGaN, associant confinement quantique et effet Stark, ont permis l'obtention d'une luminescence intense du bleu au vert ou encore l'émission laser dans le bleu, et ce malgré des faibles concentrations en indium (<20%) [9-12].

La largeur de bande interdite de l'alliage InGaN peut être obtenue à partir de celles des 2 binaires qui le composent en utilisant une loi de la forme :

$$E_g(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = x.E_g(\text{InN}) + (1-x).E_g(\text{GaN}) - b.(1-x).x \quad \text{Eq.I.1}$$

avec b le bowing représentant la déviation par rapport à la loi linéaire de type Végard. Les valeurs reportées dans la littérature pour ce paramètre sont proches de $b = 1\text{eV}$. La bande interdite des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pourra se calculer de la même manière en considérant un bowing proche de $0.8 \pm 0.2 \text{ eV}$ [13-14]. Le domaine d'utilisation des puits quantiques AlGaN est cette fois non plus le visible mais l'UV.

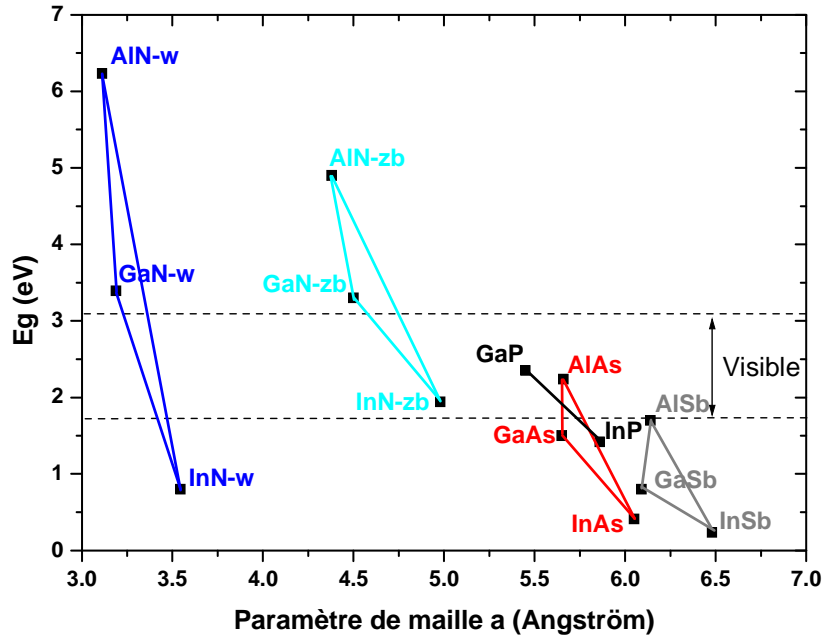


Figure I.3 Energie de bande interdite (E_g) des nitrures d'éléments III en phase wurtzite et blende de zinc comparée aux semi-conducteurs composés classiques.

Le GaN, tout comme l'AlN et l'InN, présente une structure de bande dont le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au centre de la zone de Brillouin Γ , ce qui fait du GaN un matériau à gap direct. La bande de valence, du fait de la symétrie hexagonale et du couplage spin-orbite est séparée en trois niveaux : un de symétrie Γ_9 , et deux de symétrie Γ_7 formant ainsi 3 excitons libres nommés A, B et C respectivement (Figure I.4). Un exciton est formé d'un trou et d'un électron libres liés entre eux par une attraction coulombienne E_x directement dépendante de la valeur du Rydberg (R_y) de la façon suivante :

$$E_x = R_y \cdot 1/n^2 \quad \text{Eq.I.2}$$

Dans le cas des excitons libres dans GaN, le Rydberg est de l'ordre de grandeur de kT ($\approx 25\text{meV}$) ce qui implique une photoluminescence dominée à température ambiante par leur recombinaison.

* Dans le modèle hydrogénoïde $E = [m_r^* q^4 / 2\epsilon^2 \hbar^2] \cdot 1/n^2$ (n entier ≥ 1 et m_r^* masse effective réduite : $1/m_r^* = 1/m_e^* + 1/m_t^*$)

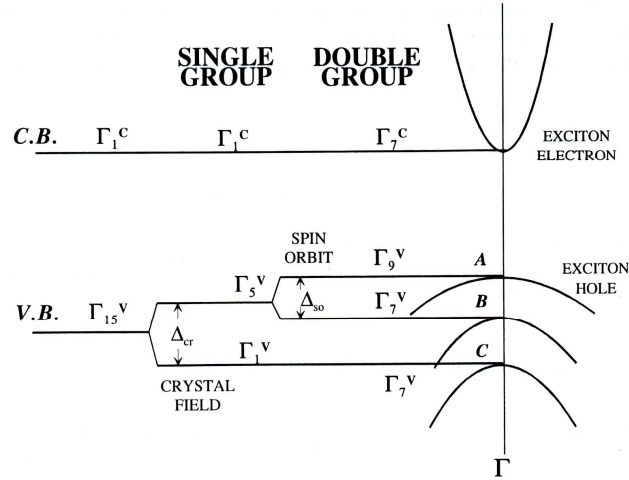


Figure I.4 Schéma de bandes du GaN au voisinage de $k=0$. On remarque la présence de trois excitons A, B et C [16].

Dans le cas où il y a présence d'impuretés ionisées, des excitons dits liés peuvent alors se former. Deux types de transitions sont alors possibles, les transitions notées I_2 reliées aux excitons liés à un donneur résiduel neutre (D_x^0) et les transitions I_1 reliées aux excitons liés à un accepteur résiduel neutre (A_x^0).

D'autres types de transitions sont bien sûr existantes comme celles liées aux paires donneurs - accepteurs plus communément appelées sous les initiales DAP (*donor acceptor pairs*) et dont l'énergie de transition radiative suit la relation [17]:

$$E_{DAP} = E_g - E_D - E_A + q^2/\epsilon r \quad \text{Eq.I.3}$$

avec E_D et E_A les énergies d'ionisation des donneurs et des accepteurs, et r la distance séparant les impuretés.

Des interactions avec les phonons optiques longitudinaux (LO) du réseau sont également possibles pour chacune de ces transitions. Celles-ci se manifestent par des transitions d'énergie $h\nu = E - n.E_{LO}$ avec $E_{LO} = 92\text{meV}$.

Le tableau suivant permet de résumer les énergies des transitions principales apparaissant dans un spectre de photoluminescence de GaN relaxé:

Transition	Energie (à 10K)
Exciton libre A (E_A)	3.478eV
Exciton libre B (E_B)	$E_A + 7-8\text{meV}$ (dépend énormément de la contrainte)
Exciton libre C (E_C)	$E_A + 20\text{meV}$ (dépend énormément de la contrainte)
Exciton lié au donneur neutre (D^0-X) I_2 (E_{I2})	$E_{A,B} - 6\text{meV}$
Exciton lié à l'accepteur neutre (A^0-X) I_1 (E_{I1})	$E_{A,B} - 11-12\text{meV}$
DAP (E_{DAP})	3.27eV

Table I.2: Energies de transitions principales dans le GaN relaxé à 10K.

Les valeurs du gap données au début de cette partie à 300K correspondent en photoluminescence à la recombinaison de l'exciton libre A pour un matériau relaxé. A basse température, en général en dessous de 50K, cette émission est alors dominée par la transition de l'exciton lié à un donneur résiduel neutre (I_2) possédant une énergie de localisation de $\sim 6\text{meV}$ comme notée dans le tableau I.2. Les valeurs du gap du GaN, de l'AlN, et de l'InN à 300K sont habituellement données à 3.502eV, 6.28eV et 1.9eV respectivement.

Comme nous le verrons dans la partie I.2, la croissance des éléments III-N se fait généralement sur des substrats de type saphir (Al_2O_3), carbure de silicium (SiC) ou encore silicium (Si). En fonction des différences de coefficients de dilatation thermique entre le nitrure et le substrat, et les contraintes intrinsèques induites en croissance, une contrainte résiduelle biaxiale sera présente à température ambiante induisant un décalage en énergie des transitions. Une étude menée par B. Gil [16] et affinée par M.Leroux [18] sur SiC et Si(111) lors de l'hétéroépitaxie de GaN rend compte de ces variations. La figure I.5 montre ainsi la nature et la variation en énergie du pic d'émission du bord de bande de GaN. Nous pouvons voir que pour une couche de GaN fortement déformée en extension soit $E_A < 3.457\text{eV}$, l'émission correspond à la transition de l'exciton B lié à un donneur résiduel ($I_{2,B}$) et non plus à la transition de l'exciton A lié à un donneur résiduel ($I_{2,A}$).

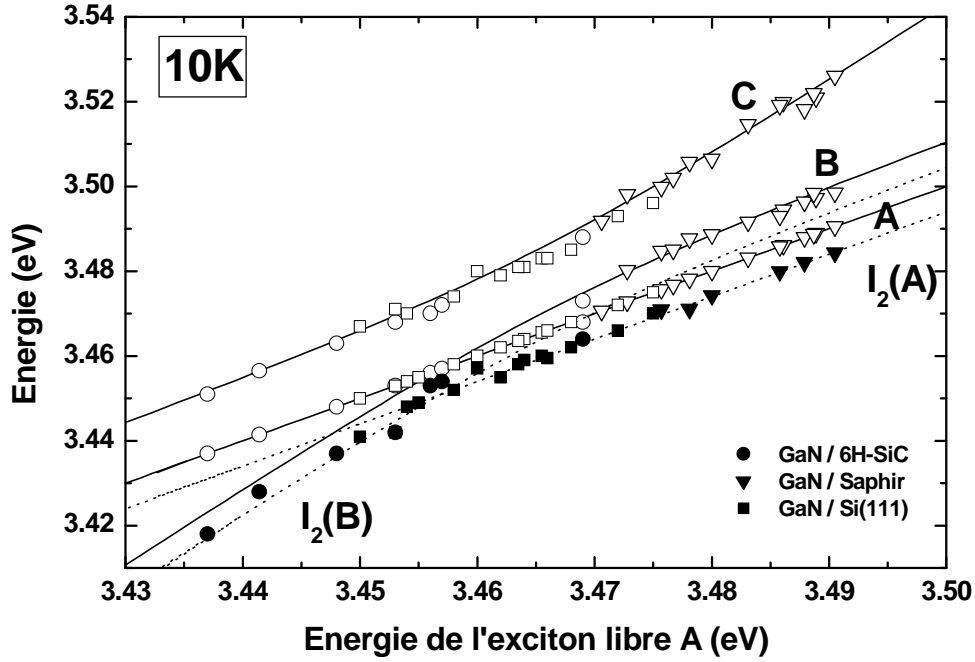


Figure I.5 : Evolution de l'énergie des excitons libres B, C, et liés $I_2(A)$ et $I_2(B)$ en fonction de l'énergie de l'exciton A.

La valeur du potentiel de déformation de l'exciton A défini comme étant la variation de l'énergie de l'exciton A (E_A) en fonction de la déformation biaxiale (ϵ_{xx}) ($\Delta E_A / \epsilon_{xx}$) a ainsi pu être évalué de l'ordre de -9.5eV sur saphir. Il est important de noter que, pour cette valeur, l'énergie E_A a été mesurée par photoluminescence à 10K, tandis que la déformation ϵ_{xx} a été mesurée par diffraction des rayons X (DRX) à température ambiante (300K). Cette valeur n'est rigoureusement pas valable puisqu'elle prend en compte la déformation liée à la différence des coefficients de dilatation entre le GaN et le substrat et dépend donc en partie de celui-ci. La variation du gap de GaN entre 300K et 10K a pu être évaluée sur Al_2O_3 , SiC et Si(111) à 72meV, 60meV et 62meV respectivement. Ces valeurs comprennent, d'une part, la variation d'énergie due aux interactions électrons-phonons dans le GaN qui peut se traduire par la loi de variation empirique de Varshni (Eq.I.4), mais également la variation d'énergie liée à la déformation induite par la différence des coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le GaN de 300K à 10K.

$$E_g(T) = E_g(0) + \Delta E_g(T) \text{ et } \Delta E_g(T) = -\alpha T^2 / (\beta + T) \quad \text{Eq.I.4}$$

α et β étant des constantes et $E_g(0)$ la valeur du gap à 0K.

La valeur du potentiel de déformation sur saphir définie précédemment doit donc être corrigée si le substrat est du silicium [18]. Il est important également de noter que les mesures effectuées par diffraction des rayons X intègrent la totalité de la structure mais que néanmoins l'intensité de la réflexion dépend du nombre de plans pouvant diffracter, et donc du nombre de plans ayant la même distance interréticulaire, or dans notre cas les couches épitaxiées possèdent en général un gradient de contrainte. De même, la profondeur de pénétration du laser en photoluminescence dans le GaN est relativement faible ($\sim 200\text{-}300\text{nm}$). En effet, pour des énergies d'excitation supérieures à 3.6eV , le coefficient d'absorption dans le GaN à 10K est de l'ordre de 10^5 cm^{-1} [19]. D'une manière générale, le maximum du pic de photoluminescence est plus sensible à la surface de la couche étudiée et ne rend pas forcément compte de l'état de contrainte en profondeur. Au vu de ces commentaires, il est donc judicieux de considérer le potentiel de déformation comme une valeur empirique et liée aux structures analysées. Dans le chapitre III, nous tenterons donc de définir un potentiel de déformation empirique pour les couches de GaN épitaxiées sur Si(001) par EJM ainsi que le facteur correctif permettant de corréler les mesures de déformation par DRX (à 300K) et par photoluminescence (à 10K) obtenues sur Si(001) avec celles des autres substrats. La figure I.6 représente l'effet du potentiel de déformation sur l'énergie de l'exciton libre A pour des couches de GaN épitaxiées sur les principaux substrats. Les valeurs présentées ont déjà été corrigées.

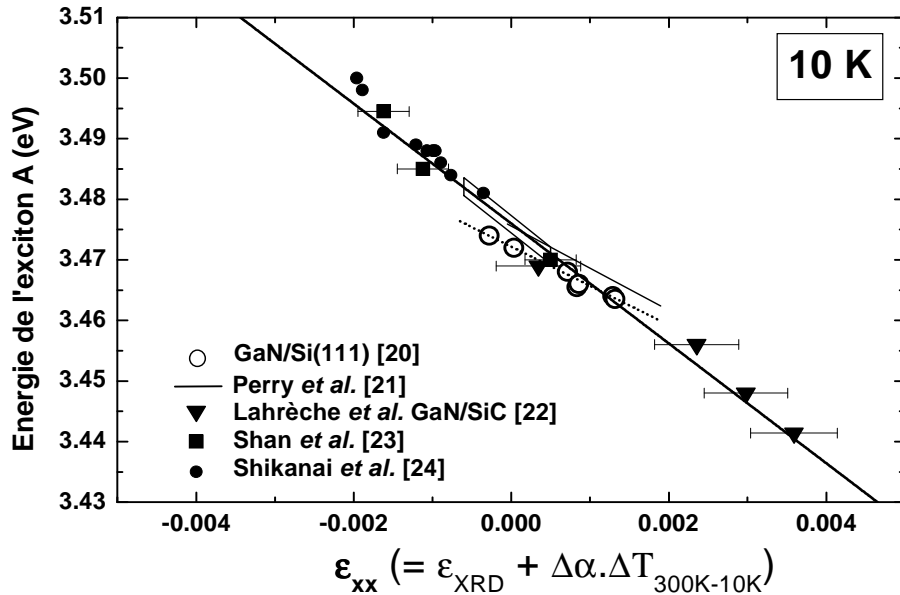


Figure I.6. Energie de l'exciton A déterminé à 10K par photoluminescence en fonction de la déformation biaxiale ϵ_{xx} mesurée par diffraction des rayons X à 300K de couches de GaN épitaxiées sur les principaux substrats [20-24] (avec facteur correctif).

Dans le cas où le potentiel de déformation empirique n'est pas encore établi, la photoluminescence ne peut nous permettre de remonter directement à la valeur de la déformation dans la couche, néanmoins, l'évolution de l'énergie de l'exciton A permet déjà de donner une information sur l'évolution de l'état de contrainte.

I.1.3 Propriétés électriques et de transport :

Outre les propriétés optiques intéressantes des nitrures d'éléments III, citées ci-dessus, les propriétés de transport du GaN en font un matériau propice à la réalisation de dispositifs fonctionnant à haute fréquence et avec des puissances de travail importantes comme il en sera sujet tout au long de cette thèse. En effet, le GaN présente un champ de claquage et une vitesse de saturation importante et une bonne conductivité thermique rendant possible le passage de fortes densités de courant. D'autre part, la polarisation spontanée couplée à la réalisation d'hétérojonctions de type (Al,Ga)N/GaN permet l'obtention de gaz bidimensionnel d'électrons à haute mobilité et ayant une densité de charges pouvant aller jusqu'à $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ soit 5 à 10 fois plus que dans les semi-conducteurs classiques comme le GaAs, l'InP, etc...

Le tableau suivant rend compte des propriétés électriques et thermiques des principaux semi-conducteurs :

	Si	GaAs	6H-SiC	GaN
Eg (eV)	1.1	1.4	2.9	3.4
Mobilité des électrons (μ_e) ($\text{cm}^2/\text{V.s.}$)	1500	8500 (gaz 2D AlGaAs/GaAs : $1.10^{11} \text{ cm}^{-2}$)	600	Bulk: 1000 Gaz 2D: AlGaN/GaN: $\mu_e =$ $1500-2000 / n_s =$ $4.10^{12}-10^{13} \text{ cm}^{-2}$
Vitesse de saturation (v_{sat}) (cm/s)	1.10^7	2.10^7	2.10^7	$2.5.10^7$
Champ de claquage (V/cm)	$0.3.10^6$	$0.4.10^6$	4.10^6	$>5.10^6$
Conductivité thermique (K_{th}) (W/K/cm)	1,5	0,5	5	1,5

Tableau I.3 : Propriétés électriques et thermiques des principaux semi-conducteurs (Si, GaAs, 6H-SiC) et du GaN.

Au vu de ces caractéristiques, depuis la fin des années 1990, de nombreux groupes se sont attelés à l'optimisation et à la réalisation de transistors AlGa_N/Ga_N à effet de champ, plus communément appelés HEMTs (High Electron Mobility Transistors). Il est vrai que ce système doit pouvoir remplacer à long terme les transistors AlGaAs/GaAs dans les gammes de fréquence 0.8-10GHz avec des densités de puissance de 3-5 W/mm, de par sa robustesse et sa tenue en température. Les derniers résultats obtenus sur SiC par T. Palacios *et al* [25], avec une densité de puissance de 10.5W/mm pour une fréquence de 40GHz, sont également encourageants pour l'utilisation des transistors HEMTs dans le domaine des ondes millimétriques de la bande K (10GHz-40GHz). Le rapport de l'ITRS, publié en 2005 [26], prévoyait l'utilisation des transistors de puissance à base de Ga_N à partir de 2006-2007.

I.2. L'hétéro-épitaxie du GaN et de ses alliages

L'apparition de substrats 2" de Ga_N est très récente (Lumilog, Sumitomo, TopGaN, CREE *ATMI*, Kyma,...). Les premières croissances de nitrures ont débuté sur des substrats de nature différente tels que le saphir et le SiC, chacun comportant leurs avantages et inconvénients. Il est bon tout d'abord de préciser que chacun d'eux présente une symétrie de surface hexagonale rendant, bien sûr, plus propice l'épitaxie de la phase wurtzite.

Le saphir est le substrat le plus couramment utilisé. Ceci s'explique par le fait que son coût est largement plus attractif que celui du SiC. Sa grande stabilité thermique et la formation d'une couche de mouillage par nitruration facilite également l'épitaxie du Ga_N ou Al_N, et sa transparence est un avantage certain pour l'optoélectronique. Néanmoins, il s'agit d'un mauvais conducteur thermique, limitant la réalisation de dispositifs de puissance (transistor, laser,...), et son désaccord de paramètre de maille avec le Ga_N est assez important. La différence de coefficient de dilatation entre le Ga_N et l'Al₂O₃ induit une contrainte compressive importante et donc une courbure importante du substrat.

Le SiC présente des avantages certains par rapport au saphir hormis son coût encore onéreux. Il s'agit du matériau ayant le paramètre de maille le plus proche du Ga_N ou encore de l'Al_N. Il présente également la propriété d'être très bon conducteur thermique, ce qui est un avantage pour l'élaboration de dispositifs de puissance. Néanmoins, son utilisation pour les dispositifs optoélectroniques de type diode électroluminescente reste moins courante que celle du saphir, de par son absorption d'une partie du spectre visible, et enfin son coefficient de dilatation

thermique plus petit que celui du GaN qui peut induire l'apparition de fissures lors du refroidissement et limite l'épaississement des couches et ainsi la diminution des défauts comme sur saphir.

Depuis la fin des années 90, de nombreux groupes se sont mis à étudier la croissance de GaN sur substrat de silicium, celui-ci présentant l'avantage d'être bon marché et disponible en grandes dimensions. Sa bonne conductivité thermique en fait un candidat de choix pour les composants de puissance et la possibilité de le graver chimiquement ouvre de nombreuses applications (microsystèmes, membranes,...). Néanmoins, outre ces avantages, le silicium présente un fort désaccord de paramètre de maille et une différence de coefficient de dilatation thermique importante avec le GaN générant une tension résiduelle forte à température ambiante. Malgré le développement de nombreuses techniques d'ingénierie des contraintes qui ont permis l'obtention de couches non fissurées, l'épaississement des couches reste très limité.

Deux orientations du silicium sont utilisables : l'orientation (111) possédant une symétrie de surface hexagonale et l'orientation (001) possédant une symétrie de surface carrée. La première a été choisie pour l'épitaxie de structures à base de GaN wurtzite similaires à celles réalisées sur saphir ou SiC, et la deuxième a été choisie jusqu'à lors pour la croissance de GaN cubique exempt des effets de la polarisation spontanée. Des dispositifs de puissance et optoélectroniques de qualité ont donc été obtenus sur Si(111), comportant, il est vrai, une densité de défauts légèrement supérieure à celle sur saphir et SiC. Néanmoins, les dernières publications de transistors AlGaIn/GaN épitaxiés et réalisés sur Si(111) montrent que des performances très proches peuvent être obtenues sur SiC et Si(111). Au vu de l'ampleur qu'ont pu prendre les dispositifs à base de nitrure durant ces dix dernières années, de nombreux groupes industriels de la microélectronique se sont penchés sur la faisabilité d'intégrer des matériaux III-N sur l'orientation de prédilection, l'orientation (001) du silicium. Deux méthodes d'intégration sont alors envisageables : soit l'utilisation de techniques de report-collage par « bonding », on citera par exemple la réalisation de substrats basés sur la technologie SOI et ses dérivés, tels que le GaNOI [27], ou le SiCOI [28], soit la croissance directe sur Si(001). C'est dans cette dernière optique que le CRHEA, déjà pionnier mondial pour la croissance de GaN sur Si(111) à la fin des années 1990, s'est engagé en collaboration avec la société STMicroelectronics, en 2003, dans l'étude de la croissance de structures (Al,Ga)N sur Si(001). Pour lors, les deux méthodes présentent leurs avantages et inconvénients et aucune n'a encore été privilégiée. La première présente potentiellement la

possibilité d'utiliser des substrats à symétrie de surface hexagonale (le GaNOI étant formé de GaN/SiO₂/silicium) permettant l'hétéro-épitaxie de structures de qualité proche de celle obtenue sur les substrats usuels. Le SiC polycristallin présente l'avantage d'avoir une meilleure conductivité thermique que le silicium ce qui facilite une utilisation en puissance. Néanmoins, cette méthode fait appel par la suite à des techniques de report par flip-chip, par exemple dans des modules RF. Au contraire, la croissance de structures à base de GaN directement sur substrat de silicium (001) éviterait cela et permettrait un gain de place et de coût non négligeable.

Finalement, l'hétéro-épitaxie de GaN reste encore la solution la plus couramment utilisée, malgré une disponibilité accrue et à un coût continuellement décroissant des substrats de GaN, ces substrats présentant un avantage certain au niveau de l'état de contrainte de la structure. Néanmoins, pour certaines applications telles que l'électronique de puissance, l'utilisation de substrats de GaN présente un problème lié à l'isolation électrique. En effet, la mobilité des porteurs étant bien meilleure sur ce type de substrat, grâce à une faible quantité de défauts, une conduction parallèle importante intervient en dessous du canal (gaz 2D) lors de la réalisation de transistors HEMT. D'autre part, la contamination, par l'oxygène ou encore le silicium, de l'interface lors la reprise de croissance afin de réaliser la zone active, génère également des fuites importantes [29]. De nombreux groupes travaillent donc activement pour résoudre ces problèmes. Des techniques de compensation par dopage fer [30], magnésium [31], béryllium [32] ou carbone [33] ont déjà montré de bons résultats.

Le tableau I.4 résume les caractéristiques des principaux substrats utilisés pour la croissance d'hétérostructures III-N :

	Saphir	SiC	Si(111)	Si(001)	GaN
Paramètre de maille	$a_0/\sqrt{3} = 4.758/\sqrt{3} = 2.747 \text{ \AA}$	6H-SiC : 3.082 \AA 3C-SiC : $a_0\sqrt{2}/2 = 4.358\sqrt{2}/2 = 3.082 \text{ \AA}$	$a_0\sqrt{2}/2 = 5.43\sqrt{2}/2 = 3.84 \text{ \AA}$	$a_0\sqrt{2}/2 = 5.43\sqrt{2}/2 = 3.84 \text{ \AA}$	3.1878 \AA
Désaccord paramétrique du GaN (%)	16 (compression)	6H-SiC : 3.4 3C-SiC : 3.4 (compression)	- 17 (tension)	- 17 (tension)	
Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6}/\text{K}$)	7.5	4.7	2.59	2.59	5.59
Désaccord de coefficient de dilatation thermique du GaN (%)	- 25.5 (compression au refroidissement)	19 (tension au refroidissement)	116 (tension au refroidissement)	116 (tension au refroidissement)	
Contrainte résiduelle et courbure finale	Contrainte compressive (convexe)	Contrainte extensive (concave)	Contrainte extensive (concave)	Contrainte extensive (concave)	
Conductivité thermique ($\text{W.K}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	0.5	3.8	1.5	1.5	1.5
Disponibilité	++	+	++	+++	-
Coût	50 Euros Template : 500 Euros	4000 Euros (S.I.)	30 Euros	30 Euros	5000 Euros
Propriété du GaN (Etat de l'art)	LMH $\text{GaN}_{0002} = 300 - 240 \text{ arcsec}$ Densité de dislocations = 5.10^8 cm^{-2} LMH $\text{PL}_{10\text{K}} = 3.3 - 1.7$	LMH $\text{GaN}_{0002} = 100 - 70 \text{ arcsec}$ Densité de dislocations = 5.10^8 cm^{-2} LMH $\text{PL}_{10\text{K}} = 4 - 1 \text{ meV}$	LMH $\text{GaN}_{0002} = 600 - 500 \text{ arcsec}$ Densité de dislocations = $5.10^9 - 2.5.10^9 \text{ cm}^{-2}$ LMH $\text{PL}_{10\text{K}} = 8 - 6 \text{ meV}$	LMH $\text{GaN}_{0002} = 1450 - 2200 \text{ arcsec}$ Densité de dislocations = $1.10^{10} - 5.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ LMH $\text{PL}_{10\text{K}} = 14 \text{ meV} - 25 \text{ meV}$	LMH $\text{GaN}_{0002} = 100 \text{ arcsec}$ Densité de dislocations < 1.10^5 cm^{-2} LMH $\text{PL}_{10\text{K}} < 1 \text{ meV}$

Tableau I.4 : Principales caractéristiques des substrats standards utilisés pour la croissance des matériaux III-N. Lors de l'exposé des propriétés du GaN, à l'état de l'art, sur chacun des substrats, la valeur de droite correspond à des couches réalisées par EPVOM et la valeur de gauche par EJM (inspiré de la thèse de doctorat de H. Lahrèche, 2001).

I.2.1. Effets des contraintes liées à l'hétéroépitaxie :

I.2.1.1. Rappel de mécanique des milieux continus :

Il semble clair que l'hétéro-épitaxie est à l'origine de contraintes résiduelles dans le plan des structures épitaxiées. Deux facteurs prédominants entrent en jeu : la différence de paramètre de maille induisant une contrainte lors de la croissance, et la différence des coefficients de dilatation thermique induisant une autre contrainte lors du refroidissement. Sous l'effet de contraintes tout matériau subit une déformation. Les matériaux dits ductiles subiront cependant deux régimes de déformation, le régime élastique où la déformation suit une loi linéaire et réversible avec la contrainte appliquée et dont la pente dépend directement des coefficients élastiques du matériau, puis le régime plastique guidé par la génération de défauts impliquant une déformation irréversible jusqu'à la rupture. Les matériaux dits fragiles ne subiront que le premier régime avant la rupture.

Le régime élastique correspond à l'augmentation globale de l'énergie élastique de la structure. Celle-ci est proportionnelle à la contrainte (donc à la déformation) et, dans le cas de l'épitaxie de couches minces, à l'épaisseur du matériau déposée. Les relations suivantes traduisent ainsi les lois de l'élasticité linéaire :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad \text{Eq. I.5}$$

avec σ_{ij} et ϵ_{kl} les tenseurs de contraintes et de déformations respectivement, et C_{ijkl} le tenseur des modules d'élasticité.

$$E_{\text{elast}}/V = 1/2 \sigma_{ij} \cdot \epsilon_{ij} \quad \text{Eq. I.6}$$

avec E_{elast} l'énergie élastique emmagasinée par unité de volume.

Dans le cas particulier de l'épitaxie de couches minces, il semble plus judicieux de considérer l'énergie élastique accumulée par unité de surface qui dépend directement de l'épaisseur déposée, ou tout du moins, de l'épaisseur h de matériau soumis au champ de contrainte :

$$E_{\text{elast}}/S = 1/2 \sigma_{ij} \cdot \epsilon_{ij} \cdot h \quad \text{Eq I.7}$$

Si l'on considère un repère x, y, z orthonormé avec x et y compris dans le plan de croissance et z parallèle à la direction de croissance [0001], nous pouvons définir les tenseurs de contraintes et de déformations en utilisant la simplification de Voigt par :

$$\sigma_1 = \sigma_{xx} \quad \sigma_2 = \sigma_{yy} \quad \sigma_3 = \sigma_{zz} \quad \sigma_4 = \sigma_{yz} \quad \sigma_5 = \sigma_{zx} \quad \sigma_6 = 2.\sigma_{xy}$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{xx} \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_{yy} \quad \varepsilon_3 = \varepsilon_{zz} \quad \varepsilon_4 = \varepsilon_{yz} \quad \varepsilon_5 = \varepsilon_{zx} \quad \varepsilon_6 = 2.\varepsilon_{xy}$$

En suivant la même notation pour les modules d'élasticité. Il s'en suit le développement suivant :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

Le tenseur d'élasticité développé ici correspond à celui d'une structure à symétrie hexagonale. Les relations suivantes sont appliquées : $C_{11} = C_{22}$, $C_{23} = C_{13}$, $C_{55} = C_{44}$ et enfin $2C_{66} = C_{11} - C_{12}$.

Dans notre cas, les contraintes induites par la différence de paramètre de maille et de coefficient de dilatation entre le substrat et la structure épitaxiée ne sont présentes que dans le plan de croissance. Il s'agit de contraintes planes biaxiales et donc $\sigma_{zz} = \sigma_3 = 0$ et $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_1 = \sigma_2 \neq 0$. L'absence de contrainte suivant l'axe \vec{c} nous donne la relation suivante :

$2.C_{13}.\varepsilon_1 + C_{33}.\varepsilon_3 = 0$ et on définit alors le coefficient de Poisson biaxial (ν_c) comme :

$\nu_c = \frac{2C_{13}}{C_{33}}$ avec $\varepsilon_3 = -\nu_c.\varepsilon_1$. Ce coefficient ne doit pas être confondu avec le coefficient de

Poisson isotrope (ν) qui représente le rapport des déformations transverse et longitudinal dans le cas d'un essai mécanique uniaxial pour un matériau isotrope. Il est également habituel de définir le module biaxial reliant la déformation à la contrainte suivant un des axes du repère

par : $M = C_{11} + C_{12} - 2\frac{C_{13}^2}{C_{33}}$ avec $\sigma_1 = M.\varepsilon_1$. Il s'ensuit l'expression suivante de l'énergie

élastique : $E_{\text{elast}}/S = M.h.\varepsilon_1^2$.

Le tableau suivant définit les modules élastiques du GaN, de l'AlN et du silicium. Les valeurs concernant le GaN sont tirées de mesures réalisées par diffusion Brillouin par Polian et al [34], celle de l'AlN de calculs réalisés par Wright et al [35] et celles du silicium de C. Kittel [36].

	GaN	AlN	Si
C₁₁	390	396	166
C₃₃	398	373	166
C₁₂	145	137	63.9
C₁₃	106	108	63.9
C₄₄	105	116	79.6
C₆₆	123	297	79.6

Tableau I.5: Modules élastiques, exprimés en GPa, du GaN, de l'AlN et du silicium. Pour ce dernier, sa maille cubique le rend isotrope et ainsi $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{13} = C_{23}$ et $C_{44} = C_{55} = C_{66}$.

Enfin, il est courant en mécanique des milieux continus déformables de ne pas utiliser directement les modules élastiques mais plutôt des valeurs moyennes: μ et λ , μ étant plus communément appelé module de cisaillement ou de Coulomb. Pour les matériaux isotropes ces valeurs sont nommées coefficients de Lamé et sont définies par : $\mu = C_{44}$ et $\lambda = C_{12}$. Dans le cas particulier d'un matériau à symétrie hexagonale [37] : $\mu = 1/30 (7C_{11} - 5C_{12} + 2C_{33} + 12C_{44} - 4C_{13})$ et $\lambda = 1/15 (C_{11} + 5C_{12} + C_{33} - C_{44} + 8C_{13})$. De ce formalisme, le

$$\text{coefficient de Poisson peut être défini par : } \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad \text{Eq.I.8}$$

1.2.1.2. La relaxation des contraintes

D'une façon générale, lorsqu'un matériau A est épitaxié sur un matériau de nature différente B à une température différente de la température ambiante, deux types de contraintes dans le plan de base vont apparaître. Le premier dépend principalement de la différence des réseaux cristallins et donc des paramètres de maille. Dans le cas où la contrainte appliquée dans chaque couche n'est pas suffisante pour induire le régime plastique, les deux matériaux se déformeront élastiquement sans génération de défauts et s'adapteront

afin de donner à la structure entière un paramètre de maille moyen correspondant à un équilibre des forces appliquées dans le plan de croissance et au minimum d'énergie élastique de la structure : on parle alors de relaxation élastique. En définissant cette énergie élastique par unité de surface par : $E_{\text{elast}} = M_A \cdot h_A \cdot \epsilon_A^2 + M_B \cdot h_B \cdot \epsilon_B^2$, le paramètre de maille à l'équilibre s'écrit :

$$a = a_A \cdot a_B \frac{M_A \cdot h_A \cdot a_B + M_B \cdot h_B \cdot a_A}{M_A \cdot h_A \cdot a_B^2 + M_B \cdot h_B \cdot a_A^2} \quad \text{Eq. I.9}$$

avec a_A et a_B les paramètres de maille relaxés du matériau A et du matériau B et a le paramètre de maille à l'équilibre de la structure.

Les déformations dans chacun des films s'expriment alors par :

$$\epsilon_A = \frac{a - a_A}{a_A} \quad \text{et} \quad \epsilon_B = \frac{a - a_B}{a_B} \quad \text{Eq. I.10}$$

Le second type de contraintes n'apparaîtra que lors du refroidissement, à la fin de la croissance, et dépendra directement de la différence des coefficients de dilatation thermique et donc de la température à laquelle sera réalisée l'épitaxie. La déformation thermo-élastique à température ambiante du film A (ϵ_{thA}) et du film B (ϵ_{thB}) s'écrit alors :

$$\epsilon_{\text{thA}} = (\alpha_A - \alpha_B) \cdot \Delta T \quad \text{et} \quad \epsilon_{\text{thB}} = (\alpha_B - \alpha_A) \cdot \Delta T \quad \text{Eq. I.11}$$

avec α_A et α_B les coefficients de dilatation thermique des deux matériaux et ΔT la différence entre la température de croissance et la température ambiante.

Si ces contraintes sont trop importantes il est possible que l'une des couches relaxe l'énergie emmagasinée par la création de défauts cristallins dans une relaxation dite ductile dans le régime plastique, typiquement des dislocations, ou bien par la génération de fissures dans une relaxation dite fragile. La relaxation ne peut se produire que si elle est énergétiquement favorable. Dans le cas de l'hétéro-épitaxie des nitrures, la relaxation ductile commencera à partir d'une épaisseur critique (h_c) et dépendra de la nature du substrat, de la structure et, dans certains cas, de la technique de croissance. On définit le taux de relaxation $\tau = 100\%$ lorsque le paramètre de maille du matériau retrouve son paramètre de maille relaxé, et $\tau = 0\%$ lorsque

le matériau est parfaitement contraint. On peut ainsi exprimer la déformation finale (ϵ) du film en fonction de la déformation initiale (ϵ_{elast}) avant relaxation :

$$\epsilon = (1 - \tau) \cdot \epsilon_{\text{elast}} \text{ soit } \tau = \frac{\epsilon_{\text{elast}} - \epsilon}{\epsilon_{\text{elast}}} \quad \text{Eq. I.12}$$

La contrainte thermo-élastique proviendra principalement de la différence des coefficients de dilatation thermique avec le substrat, les coefficients de dilatation thermique dans le plan de croissance étant très proches pour les matériaux III-N (Tableau I.6). La déformation induite lors du refroidissement dans le film épitaxié devient alors :

$$\epsilon_{\text{thfilm}} = (\alpha_S - \alpha_{\text{film}}) \cdot \Delta T \quad \text{Eq. I.13}$$

	GaN	AlN	Saphir	SiC	Si
$\alpha_a (10^{-6}/\text{K})$	5.59	5.3	7.5	4.7	2.59
ϵ_{th} (EJM: $\Delta T = 780 \text{ K}$)	-	-	- 0.15%	0.07%	0.23%
ϵ_{th} (EPVOM: $\Delta T = 1050 \text{ K}$)	-	-	- 0.2%	0.09%	0.31%

Tableau I.6: Coefficient de dilatation thermique et déformation thermo-élastique induite par le substrat dans GaN pour les deux techniques de croissance usuelles EJM et EPVOM.

La déformation résiduelle présente dans une structure à base de GaN épitaxiée sur un substrat tel que le saphir, le SiC ou le silicium peut alors s'exprimer simplement par la relation :

$$\epsilon = (1 - \tau) \cdot \epsilon_{\text{elast}} + \epsilon_{\text{thfilm}} \quad \text{Eq. I.14}$$

I.2.1.2.1 Relaxation des contraintes par génération de dislocations

Lors de l'hétéroépitaxie des nitrures, et donc du GaN, trois types de dislocations vont apparaître, les dislocations de type coin ou mixtes* ayant un vecteur de Burgers \vec{b} parallèle à l'axe \vec{a} et égale à $1/3\langle 11-20 \rangle$ ($= 3.1878 \text{ \AA}$), les dislocations de type vis ayant un vecteur de Burgers parallèle à l'axe \vec{c} et égal à $c=\langle 0001 \rangle$ ($= 5.185 \text{ \AA}$), et enfin les dislocations dites mixtes dont le vecteur de Burgers est selon $\vec{a} + \vec{c}$ et égal à $1/3\langle 11-23 \rangle$ ($= 6.087 \text{ \AA}$). Les plans de glissement observés de ces dislocations, définis par le vecteur de Burgers et la direction de la ligne de dislocation \vec{u} , sont soit les plans de croissance (0001) soit les plans prismatiques (10-10). La Figure I.7 symbolise les différents plans de glissement et directions de ces dislocations observés dans les nitrures d'éléments III. Le plan de glissement énergétiquement favorable pour les dislocations traversantes de type a et c est le plan (10-10). Il est important de noter tout de même que tous ces types de dislocations ne proviennent pas forcément d'un effet de relaxation. En effet, les seules dislocations pouvant relaxer la contrainte contenue dans le plan de croissance seront les dislocations possédant une composante de leur vecteur de Burgers dans celui-ci et dont le plan de glissement n'est pas vertical. Si l'on suit cette définition, la relaxation de la contrainte biaxiale liée à la différence de paramètre de maille ne pourra s'obtenir que par des dislocations de type a et glissant dans le plan (0001). Elles sont plus communément appelées dislocations d'interfaces.

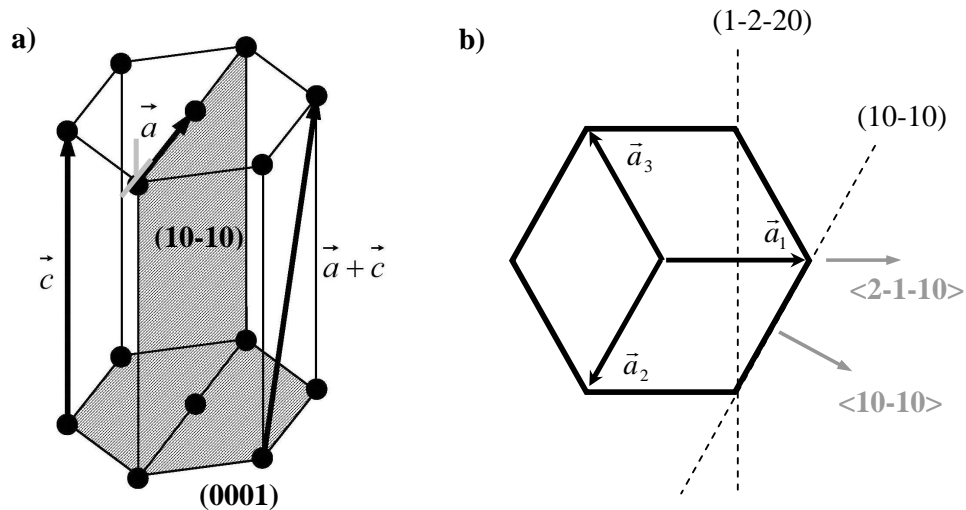


Figure I.7. : a) Plans de glissement et vecteurs de Burgers des dislocations. b) projection de la maille hexagonale dans le plan de croissance.

* En général on parlera de dislocations traversantes coin de type a, les dislocations mixtes de type a pourront apparaître dans des cas particuliers par la création de demi-boucle ou dislocation d'interface dont l'angle entre le vecteur de Burgers et la ligne de dislocation sera de 60° .

Dans le cas des matériaux à symétrie cubique, ces défauts apparaissent au delà d'une épaisseur critique h_c correspondant au moment où il est plus favorable énergétiquement de les créer plutôt que de continuer à augmenter l'énergie élastique. Lors de l'hétéroépitaxie des nitrures, celles-ci sont principalement générées très rapidement dans les premières monocouches, de par le fort désaccord de paramètre de maille à l'interface entre le substrat et la couche de nitrure épitaxiée. Néanmoins, dans le cas d'un empilement dans la structure même, on peut citer les systèmes AlN/GaN, GaN/AlN ou encore AlGaN/GaN, ces dislocations d'interfaces ne peuvent théoriquement se former. En effet, pour faire simple, ne disposant pas de plans de glissement inclinés dans la symétrie hexagonale pouvant introduire ces dislocations lors de l'épitaxie, celles-ci sont très rarement observées ; cependant leur présence peut s'expliquer quelquefois par la « rugosité de surface » présente lors de la croissance [38]. Nous reviendrons plus tard dans le chapitre III sur cette notion. Les dislocations traversantes, dont la ligne est perpendiculaire au plan de croissance, de type a, c ou a+c ont une origine autre que la contrainte. Les dislocations traversantes de type a sont présentes aux joints de grains et permettent d'accommoder le twist entre grains, les dislocations à composantes vis de type c ou a+c se forment durant la croissance à la rencontre de deux marches atomiques. Tous ces défauts ne peuvent, en l'état, relaxer la contrainte biaxiale. Les forts champs de contraintes présents dans les nitrures ou encore les interactions entre ces dislocations permettent cependant leur courbure durant la croissance [39], ainsi des demi-boucles induites par la recombinaison de deux dislocations de type a peuvent se former dans le plan (0001) et relaxer la contrainte. En fait, toutes les dislocations traversantes présentes depuis les premières monocouches de l'interface avec le silicium ou créées dans la structure même lors de la croissance subissent ces champs de contraintes par l'intermédiaire d'une force s'exprimant par la relation suivante [40]:

$$\frac{F}{L} = (\bar{\sigma} \cdot \vec{b}) \wedge \vec{u} \quad \text{Eq. I.15}$$

avec L la longueur de la ligne de dislocation, $\bar{\sigma}$ le champ de contrainte qui dans notre cas est principalement biaxial donc dans le plan de croissance ($\sigma = M \cdot \epsilon$), \vec{b} le vecteur de Burgers de la dislocation, et \vec{u} le vecteur directeur de la ligne de dislocation.

En considérant ϕ comme l'angle entre le vecteur de Burgers et la ligne de dislocation, β l'angle entre le plan de croissance et le plan de glissement, α comme l'angle entre le vecteur de Burgers et l'intersection du plan de croissance et du plan de glissement, et enfin h

l'épaisseur de la couche que traverse la dislocation, la force s'exerçant sur la dislocation s'exprimera par :

$$\frac{\vec{F}_{misfit}}{L} = M.b.\epsilon \times \begin{cases} 0 \times \vec{i} \\ -\sin \phi \sin \beta \times \vec{j} \\ \sin \phi \cos \beta \times \vec{z} \end{cases}$$

et l'énergie élastique relaxée suivant l'axe de croissance \vec{z} par :

$$E/L = M.h.\epsilon.b.\sin \phi.\cos \beta \quad \text{Eq.I.16}$$

Par cette formule, nous voyons à nouveau que les seules dislocations pouvant relaxer une partie de la contrainte sont celles possédant $\phi \neq 0^\circ$, ce qui exclut les dislocations vis, et $\beta \neq 90^\circ$ ce qui exclut les dislocations traversantes de type a.

Sous l'effet de cette force la dislocation pourra néanmoins dans certains cas se courber comme cela est représenté dans la figure I.8 suivante. Le phénomène peut s'apparenter à une montée de dislocation. L'énergie relaxée par le segment courbé dépendra directement de la longueur de ligne dans le plan de croissance.

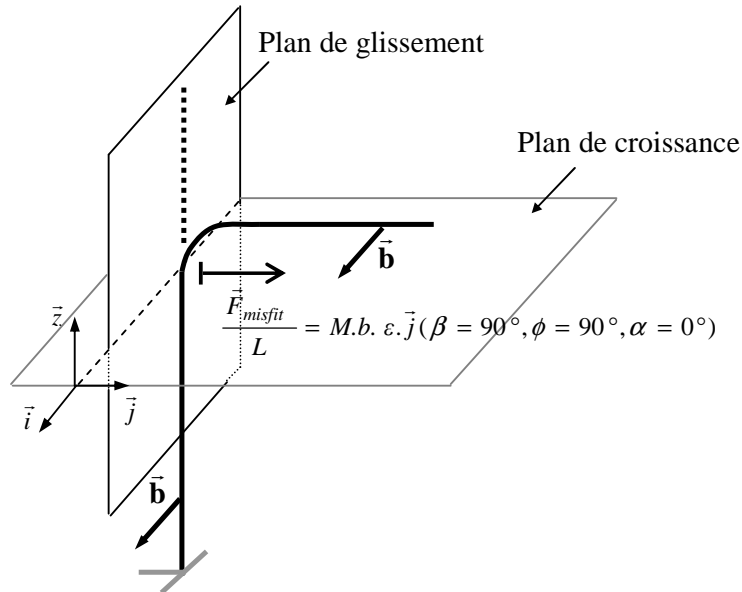


Figure I.8 : Courbure d'une dislocation traversante de type coin sous l'effet de la force de misfit (F_{misfit}) résultante de la contrainte biaxiale ($\epsilon < 0$) dans le plan de croissance ($\vec{u} \cdot \vec{z} = 1$).

De la même façon, chaque dislocation génère autour d'elle une déformation locale du réseau et du même fait un champ de contrainte. Dans le cas d'une dislocation coin, si l'on considère un repère x,y,z orthonormé, la ligne de dislocation portée par l'axe z, le vecteur de Burgers b suivant la direction x et un point situé à une distance r dans le plan (x,y) et de coordonnées cylindriques $[r.\cos\theta; r.\sin\theta]$, le champ de contrainte subi par ce point peut s'écrire de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} &= \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin \theta}{r} \\ \sigma_{zz} &= \frac{\mu \nu b}{\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin \theta}{r} \\ \sigma_{r\theta} &= -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\cos \theta}{r}\end{aligned}\quad \text{Eq.I.17}$$

Pour simplifier, le champ de contrainte induit par une dislocation coin peut se schématiser de la façon suivante. De part et d'autre de la dislocation, la contrainte sera extensive ou compressive, nous verrons dans le chapitre III que cet effet peut avoir des conséquences lors de la croissance.

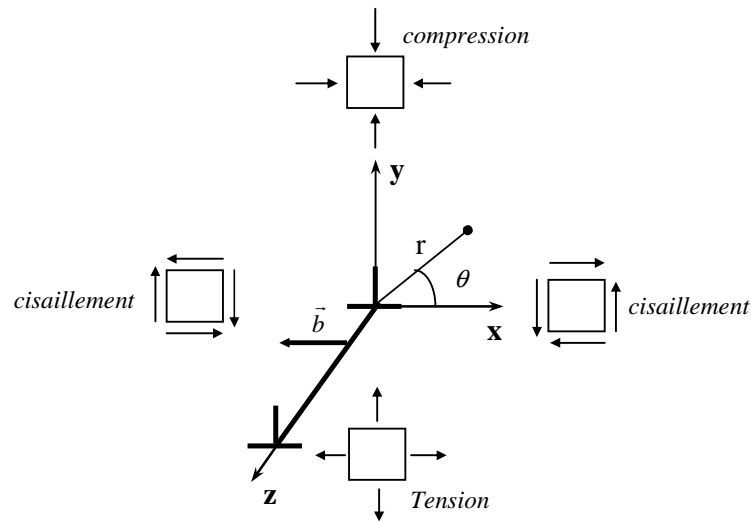


Figure I.9.: Schéma du champ de contrainte induit par une dislocation coin.

Les boucles de dislocations sont la conséquence directe de ces effets et de l'interaction entre deux dislocations traversantes:

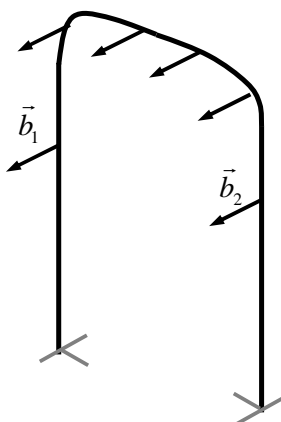


Figure I.10 : schéma de l'interaction entre 2 dislocations traversantes coïncidant de vecteur de Burgers opposés par la formation d'une boucle dans le plan de croissance.

Notons tout de même que contrairement aux matériaux cubiques les segments des demi-boucles se formeront au sein de la couche puis seront figés puisqu'il n'existe aucun plan de glissement favorable à leur mouvement jusqu'à l'interface.

1.2.1.2.2. Relaxation des contraintes par fissuration

Ce type de relaxation est observé pour de fortes contraintes extensives. Dans le cas de l'épitaxie des nitrures, on l'observe particulièrement lors du refroidissement, pour les substrats tels que le silicium et le carbure de silicium. Les fissures se forment selon des plans cristallographiques correspondant aux plans de clivage (10-10) et (11-20), et donc respectivement selon la direction $\langle 11-20 \rangle$ et $\langle 10-10 \rangle$. Néanmoins, compte tenu des énergies de surface calculées par Northrup et Neugebauer [41], 1.89 J.m^{-2} et 1.97 J.m^{-2} pour les plans (10-10) et (11-20) respectivement, la fissuration se fera principalement par la création de surfaces libres (10-10). Il semble clair que plus l'énergie à relaxer sera importante et plus la densité de fissures sera grande. Pour des fortes contraintes, l'espacement entre fissures peut atteindre $15\mu\text{m}$. Il est clair que ce mode de relaxation est beaucoup plus néfaste que la présence de dislocations, puisqu'il est rédhibitoire à la réalisation de dispositifs électroniques dont la taille est du même ordre de grandeur, par la création de fuites entre les contacts voir même dans le cas d'hétérostructures AlGaIn/GaN en empêchant la circulation du courant dans le gaz 2D. Nous verrons par la suite qu'il est possible de repousser l'épaisseur critique de

fissuration correspondant à l'épaisseur maximale avant l'apparition des fissures en utilisant des empilements mettant en compression le GaN à température de croissance et compensant la contrainte extensive apparaissant au refroidissement.

I.2.1.2.3. Autres moyens de relaxation des contraintes

Durant la croissance des nitrures, la relaxation des contraintes peut se faire également par l'apparition d'une rugosité de surface. On passe ainsi d'un régime de croissance dit bidimensionnel ou 2D à un régime dit tridimensionnel ou 3D. Ce phénomène apparaît dans certaines conditions de croissance et dépend ainsi de l'énergie élastique mais également de l'énergie de surface. Il s'agit d'une relaxation dite élastique.

I.3. Les techniques de croissance

Trois techniques de croissance sont généralement utilisées pour l'épitaxie de structures à base de GaN : la technique d'« Epitaxie en Phase Vapeur d'Organo-Métallique » (EPVOM) et la technique d'« Epitaxie par Jets Moléculaires » (EJM), et enfin l'« Epitaxie en Phase Vapeur aux halogénures » (HVPE). L'EPVOM et l'EJM seront utilisées dans cette étude. Les deux présentent leurs avantages et leurs inconvénients. L'EPVOM travaille à basse pression (50-500mbar) mais pas sous ultra-vide. Elle permet de monter à des températures importantes (jusqu'à 1150°C) et d'utiliser des vitesses de croissance relativement importantes ($> \mu\text{m/h}$). L'existence de chambre multi-substrats ou l'utilisation de substrats de grandes dimensions (4pouces) est également un avantage incontestable pour les industriels. L'EJM des nitrures n'est pas encore développée au même stade pour la production industrielle, mais se pratique à des températures de croissance plus faibles (typiquement 600°C-900°C) ce qui lui confère l'avantage de maîtriser beaucoup plus facilement les interfaces entre les différentes couches du matériau. Cette technique de jets moléculaires sous ultra-vide permet également de s'affranchir de la température de dissociation des précurseurs et ainsi de faciliter la croissance de certains matériaux. La technique de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) permet de visualiser le mode de croissance (2D/3D) insitu à l'échelle nanométrique et de contrôler le dépôt à la monocouche près. Cet outil est une aubaine pour tout épitaxieur et facilite la réalisation de structures complexes telles que les puits quantiques ou les boîtes quantiques. La technique de croissance par HVPE de par ses fortes vitesses de croissance possibles, typiquement entre 10 et 100 $\mu\text{m/h}$, est principalement utilisée pour

l'obtention de couches épaisses (épaississement de couches préalablement réalisées par EPVOM) et de pseudo-substrats de GaN.

I.3.1. L'épitaxie en phase vapeur d'organo-métallique

Cette technique, comme son nom l'indique, utilise des composés organo-métalliques pour l'apport des éléments III tels que le gallium, l'aluminium ou l'indium. Typiquement, les organo-métalliques tels que le triméthylgallium (TMGa), le triméthylaluminium (TMAI) ou encore le triméthylindium (TMIn) sont acheminés jusqu'au réacteur par un gaz vecteur (hydrogène ou azote). Leur pyrolyse en surface de l'échantillon chauffé permet ainsi l'apport des éléments III. L'ammoniac NH_3 est utilisé comme précurseur d'azote, néanmoins son faible taux de décomposition en élément N, même à des températures de 1100°C, implique l'utilisation de hauts débits et ainsi de forts rapports V/III, typiquement entre 2000 et 3000. La pression, la température, ainsi que le rapports V/III ou encore la présence ou non d'hydrogène dans le réacteur auront des conséquences importantes sur le mode croissance et la qualité des nitrures épitaxiés. En règle générale, plus la température est importante et la pression faible plus la diffusion latérale est grande, néanmoins jusqu'à certaines limites. En effet pour un couple température trop élevée et pression trop basse, le déséquilibre entre l'évaporation et la diffusion de surface de l'espèce peut devenir néfaste à une croissance de qualité. Le tableau I.7. réalisé par Hiramatsu et al [42], à partir de la reprise de croissance sur des bandes de GaN orientées selon des directions cristallographiques données, rend compte de l'effet du couple pression-température sur les vitesses de croissance latérale et verticale. Néanmoins, il est important de noter que certaines facettes du GaN restent stables quelles que soient les conditions, c'est le cas des facettes (1-101) suivant la direction $\langle 11-20 \rangle$ contrairement aux facettes (11-20) orientées suivant la direction $\langle 1-100 \rangle$. Cet aspect est très important pour la croissance de GaN comportant une faible densité de dislocations par les techniques d'ELO classiques. L'hydrogène permet également de stabiliser les facettes de type (1-101) du GaN limitant ainsi la croissance latérale et la coalescence des couches [43].

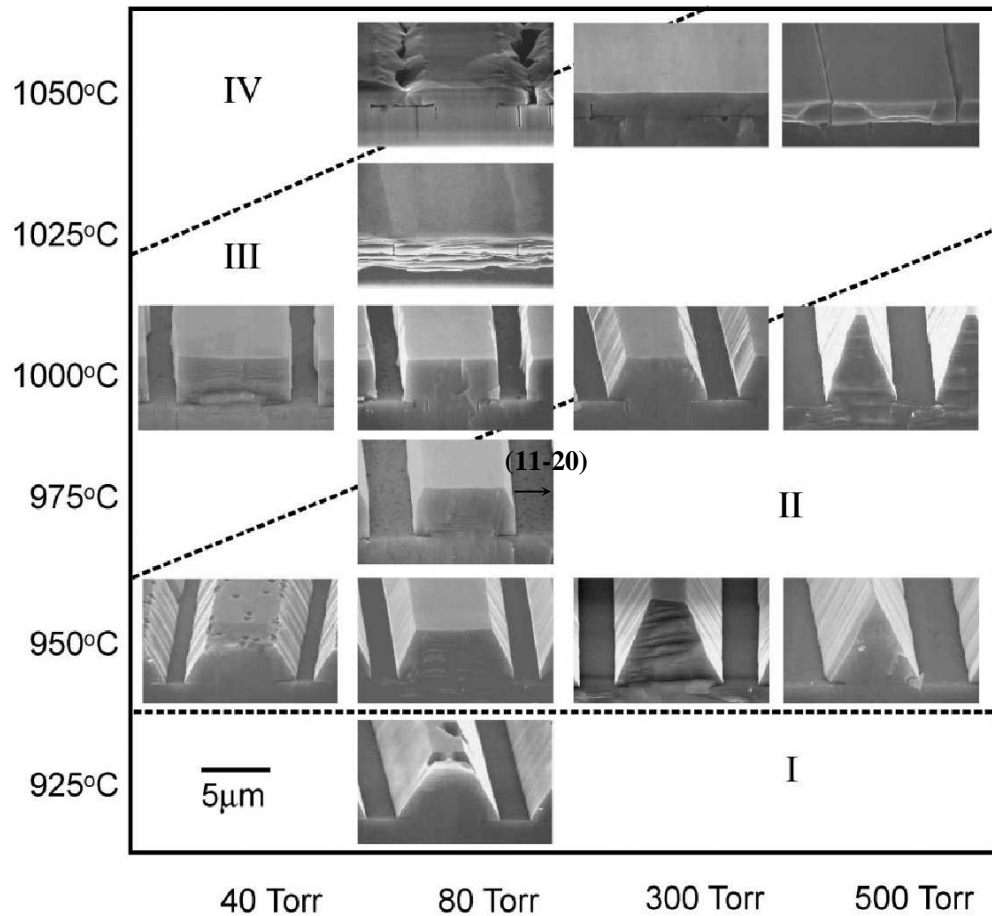


Tableau I.7. : Evolution de la morphologie de bandes de GaN alignées suivant la direction $\langle 1-100 \rangle$ en fonction de la température et de la pression [42].

Lors de notre étude de la croissance de GaN sur substrat de silicium orienté suivant la face (001), l'épitaxie en phase vapeur d'organo-métalliques a été réalisée dans un réacteur horizontal commercial AIXTRON AIX200/RF reconverti pour le GaN. Ce réacteur fonctionne à basse pression, typiquement autour de 50 à 300mbar. Le chauffage du suscepteur en graphite est assuré par induction avec une alimentation RF de 25kW. Le satellite de graphite sur lequel repose le substrat est entraîné en rotation par un flux d'azote et est chauffé par le rayonnement du suscepteur. Sa température dépendra donc directement de la pression et des gaz présents dans le réacteur et sera en général inférieure de 50°C à 150°C (pour des pressions faibles) à celle du suscepteur.

I.3.2. L'épitaxie par jets moléculaires

Cette technique de croissance basée sur l'ultra-vide utilise des sources solides des composés III chauffées à haute température au dessus de leur point de fusion. Typiquement, la source de gallium est chauffée autour de 900°C et la source d'aluminium autour de 1050°C. Etant données les pressions régnant dans l'enceinte ultravide (pression de base 10^{-10} - 10^{-11} Torr), les atomes évaporés depuis les cellules ne subissent aucune interaction jusqu'à ce qu'ils arrivent à la surface du substrat : on parle alors de jets moléculaires. L'élément N peut être apporté de deux façons différentes, soit grâce à une source plasma produisant des radicaux de l'azote N_2 , soit par une source gazeuse telle que l'ammoniac NH_3 . Lors de cette étude, les croissances EJM ont été réalisées sur un bâti RIBER Compact 21 utilisant l'ammoniac comme précurseur de l'élément N craqué thermiquement à la surface des substrats.

I.4. Etat de l'art de la croissance de GaN sur silicium à la fin de l'année 2003

La croissance de GaN sur substrat de silicium a commencé au début des années 1990. A cette époque la croissance de structures de qualité sur saphir avait déjà été obtenue ainsi que les premiers dispositifs à diodes électroluminescentes [44]. Mais c'est vraiment à la fin des années 90, que de nombreux groupes se sont intéressés à la croissance de GaN sur substrat de silicium orienté (111). En effet, le silicium était un candidat très prometteur de par sa grande disponibilité, son faible coût et la possibilité d'utiliser des substrats de grande taille ce qui présentait un avantage déterminant pour la production de masse, typiquement de diodes électroluminescentes. Enfin, le silicium, comme nous y avons déjà fait allusion, possède une bonne conductivité thermique, rendant possible la fabrication de dispositifs de puissance. Jusqu'à cet engouement de la communauté scientifique, les études avaient été réalisées sur les deux types d'orientations habituelles du silicium : l'orientation (001), standard de la microélectronique et de symétrie de surface carrée, et l'orientation (111) de symétrie de surface hexagonale. Néanmoins, la surface (111) est devenue rapidement l'orientation privilégiée pour l'épitaxie de structures à base de GaN wurtzite.

I.4.1. Croissance de GaN sur silicium (111)

Depuis les premières croissances réalisées par Takeuchi et al en 1991 [45], la qualité du GaN épitaxié sur Si(111) n'a pas cessé de s'améliorer de par l'utilisation, par exemple, d'un tampon (ou buffer) AlN facilitant la nucléation [46]. A la fin des années 1990, Nikishin et al et Semond et al, ont réussi la croissance de structures de GaN épais ($>2\mu\text{m}$), par EJM ammoniac, sans fissure et de bonne qualité cristalline. Il s'en est suivi la réalisation des premiers dispositifs sur Si(111), LEDs [47-48] et HEMTs [49-50]. Le plus gros problème à résoudre a été de diminuer la densité de défauts, ce qui est passé entre autre par un épaissement de la couche, en évitant la génération de fissures au refroidissement. Pour ce faire, de nombreuses techniques ont été mises au point. Nous pouvons en discerner 4 grandes, par ordre chronologique d'apparition : les couches intercalaires d'AlN basses températures [51-52], les super-réseaux [53-54], les alternances AlN/GaN [54] et le tampon AlGaIn à gradient de composition [56-57]. Finalement, des couches de GaN non fissurées épaisses entre 1 et $2\mu\text{m}$ en moyenne et possédant une densité de dislocations de l'ordre de $2-5.10^9\text{cm}^{-2}$ ont été obtenues sur silicium (111). Enfin, les potentialités de la croissance de GaN sur silicium (111) n'ont cessé de s'affirmer au cours des 5 dernières années, puisque les caractéristiques des dispositifs opto-électroniques tels les LEDs et de puissance tels que les HEMTs se rapprochent de plus en plus des valeurs obtenues sur saphir ou SiC. Typiquement, des diodes électroluminescentes émettant à 455nm ont pu atteindre des puissances de $152\mu\text{W}$ à 20mA [58] en EPVOM, tandis qu'en EJM les puissances sont malgré tout encore assez faibles ($10\mu\text{W}$ à 20mA) [55,59]. Enfin, les derniers résultats obtenus pour des dispositifs hyper-fréquences sont encore plus encourageants puisque des puissances de 12W/mm à 2GHz [60] ou encore plus récemment des fréquences de travail inespérées de 18GHz à 5W/mm [61] ont été publiées.

I.4.2. Croissance de GaN sur silicium (001)

L'étude de la croissance de GaN sur silicium orienté (001) a commencé en même temps que celle sur l'orientation (111). C'est T.Lei et al en 1991 qui débute les croissances de GaN sur Si(001) nominal et obtiennent ainsi des couches de GaN wurtzite ou cubique par EJM. A partir de ce premier essai, de nombreux groupes vont s'atteler à l'amélioration de la qualité du GaN sur ce type de substrat, soit afin d'obtenir du GaN zinc de blende par croissance directement sur la surface (001) [1] ou par l'utilisation de tampons tels que le GaAs [62], le BP [63], et le 3C-SiC [64-66], soit afin d'obtenir la phase stable wurtzite en

utilisant des tampons tels que l' Al_2O_3 [67], l' AlN par pulvérisation [68] ou insitu [69], le HfN [70], le MnS [71] ou encore du silicium amorphe suivi d'un empilement GaN/AlGaIn [72].

Un autre groupe, motivé par la croissance de GaN non-polaire, a obtenu, en facettant le silicium (001) par des plans (111) via des attaques chimiques KOH , du GaN orienté (1-101) [73] ; d'autres groupes ont d'ailleurs réussi, durant cette thèse, en 2004, à obtenir une couche uniforme de GaN orientée (1-101) [74]. Enfin, depuis les années 2000, certaines équipes ont décidé d'étudier une alternative à l'épitaxie de structures à base de GaN directement sur $\text{Si}(001)$, c'est-à-dire le report d'un film fin de GaN de bonne qualité, épitaxié sur saphir par exemple, puis reporté par « bonding » puis « lift-off laser » sur un substrat de silicium [75-77]. Très récemment, le géant du SOI « SOITEC » s'est lancé dans cette voie avec l'élaboration de substrats SiCOI ($\text{SiC}/\text{SiO}_2/\text{Si}$) [28] voire même dernièrement GaNOI ($\text{GaN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$) [78] ou Sop-SiC [79]. Si l'on écarte la caractéristique d'obtenir du GaN cubique avec le silicium (001), ce substrat présente la spécificité d'être celui utilisé dans l'industrie de la microélectronique, ce qui explique l'engouement autour de cette orientation malgré les difficultés certaines avant d'obtenir un matériau de qualité. En effet, outre la différence des coefficients de dilatation thermique comme sur $\text{Si}(111)$, celle-ci présente deux reconstructions de surface 2×1 et 1×2 tournées de 90° l'une de l'autre induisant une stabilité de surface différente de celle de l'orientation (111) ainsi que la présence de deux orientations twistées du GaN . Enfin, la symétrie de surface carrée implique une faible cohérence des réseaux cristallins à l'interface. Tous ces points seront développés dans le chapitre 2. Néanmoins, certains industriels, afin d'éviter l'utilisation de substrats de SOI, envisagent toujours l'intégration monolithique de dispositifs GaN sur des substrats de silicium comportant des circuits logiques intégrés de type MOS par épitaxie directe dans une zone localisée.

Même si l'engouement autour de la croissance sur l'orientation (001) du silicium est bien présente dans la communauté depuis plus de 10ans, aucun résultat probant concernant des dispositifs optoélectroniques ou hyperfréquences n'avaient été publiés concernant la croissance directe sur $\text{Si}(001)$ jusqu'au début de cette thèse en 2003.

Références Chapitre I :

- [1] T. Lei, T.D. Moustakas, R.J. Graham, Y.He, S.J. Berkowitz, J. Appl. Phys. **71**, 4933 (1992)
- [2] S. Strite, J. Ruan, Z. Li et al, J. Vac. Sci. Technol. B **9**(4), 1924 (1991)
- [3] H. Okumura, S. Yoshida, and T. Okahisa, Appl. Phys. Lett. **64**, 2997-2999 (1994)
- [4] R.C. Powell, N. E. Lee, Y.W. Kim, J.E. Greene, J. Appl. Phys. **73**, 189-204 (1993)
- [5] C.Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, Phys. Rev. B **46**, 10086 (1992)
- [6] O.Ambacher, B. Foutz, J.Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A.J. Sierakowski, W.J. Schaff, L.F. Eastman, R.Dimitrov, A.Mitchell, and M.Stutzmann ; J. Appl. Phys. **87**, 334 (2000)
- [7] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J.Jun, K. Pakula, M. Baranowski, C.T. Foxon, T.S. Cheng ; Appl. Phys. Lett. **69**, 73 (1996)
- [8] S.Strite and H. Morkoç; J. Vac. Sci. Technol. B **10**(4), 1237 (1992)
- [9] Compound semiconductors, **9** (11), 20, (octobre 2004)
- [10] www.compoundsemiconductor.net/articles/magazine/9/6/3/2
- [11] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama; Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L797 (1995)
- [12] S. Nakamura et G. Fasol ; édition Springer, (1997)
- [13] S.R. Lee, A.F. Wright, M.H. Crawford et al, Appl. Phys. Lett. **74**, 3353 (1999)
- [14] M.D. Bremser, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **395**, 195-200 (1996)
- [16] B. Gil ; « Group III Nitride semiconductor compounds », Oxford science publications (1998)
- [17] J. Pankove, Optical process in semiconductors 1971
- [18] M.Leroux, H. Lahrèche, F. Semond, M.Laügt, E. Feltin, N. Schnell, B. Beaumont, P. Gibart, J. Massies; Materials Science Forum (ECSCRM 2000), vol. **353-356**, pp795-798 (2001)
- [19] A.J. Fisher, W. Shan, J.J. Song, Y.C. Chang, R. Horning, B. Goldenberg, Appl. Phys. Lett. **71**, 1981 (1997)
- [20] Eric Feltin, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis, 2003
- [21] W.G. Perry, T. Zheleva, M.D. Bremser, R.F. Davis, W. Shan, J.J. Song, J. Electron. Mater. **26**, 224 (1997)
- [22] H. Lahrèche, M.Leroux, M.Laügt, M. Vaille, B. Beaumont, P. Gibart; J. Appl. Phys. **87**, 577 (2000)
- [23] W. Shan, R. J. Hauenstein, A. J. Fisher, J.J. Song, W. G. Perry, M. D. Bremser, R. F. Davis, B. Goldenberg; Phys. Rev. B **54**, 13460 (1996)

- [24] A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino, S. Nakamura; J. Appl. Phys. **81**, 417 (1997)
- [25] T. Palacios, A. Chakraborty, S. Heikman, S. Keller, S.P. DenBaars, U.K. Mishra, IEEE Electron Device Letters **27**, 13-15 (2006)
- [26] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), 2005
<http://www.itrs.net/reports.html>
- [27] III-V Review **18**, 2, 28, Mars 2005
- [28] M. Fieger, Y. Dikme, E. Jessen, et al Phys. Stat. Sol. (c) **2**, 7 2607 (2005)
- T.J Anderson, F. Ren, L. Voss et al, J. Vac. Sci. Technol. B **24**(5), pp. 2302 (2006)
- [29] M. Azize, Z. Bougrioua, P. Gibart, J. Crystal. Growth **299**, 1, 103-108 (2007)
- [30] M. Azize, thèse de doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis, 2006
- [31] U. Kaufmann, P. Scholtter, H. Obloh, K. Köhler and M. Maier, Phys. Rev. B **62**, 010867 (2000)
- [32] C.G. Van de Walle, S. Limpijumnong, J. Neugebauer, Phys. Rev. B **63**, 245205 (2001)
- [33] S.Haffouz, H. Tang, S. Rolfe, J.A. Bardwell, Appl. Phys. Lett. **88**, 252114 (2006)
- [34] A. Polian, M. Grimsditch, I. Grzegory, J. Appl. Phys. **79**, 3343-3344 (1996)
- [35] A.F. Wright, J. Appl. Phys. **82**, 2833 (1997)
- [36] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7^{ième} édition Dunod, 1998
- [37] J. M. Bethoux, thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, 2004
- [38] A. Bourret, C. Adelman, B. Daudin, J.L. Rouvière, G. Feuillet, G. Mula, Phys. Rev. B **63**, 245307 (2001)
- [39] P. Vennéguès, B. Beaumont, V. Bousquet, M. Vaille, P. Gibart, J. Appl. Phys. **87**, 4175 (2000)
- [40] J.P.Hirth et J.Lothe, Theory of dislocations 2nd edition, p.91, Wiley, New-York (1982)
- [41] J.E. Northrup and J. Neugebauer, Phys. Rev. B **53**, R10477-R10480 (1996)
- [42] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika et T. Maeda, Phys. Stat. Sol. (a) **176**, 535 (1999)
- [43] H. Lahrèche, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, p78, 2001
- [44] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L8-L11 (1993)
- [45] T. Takeuchi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki and I. Akasaki, J. Crystal Growth **115**, 1-4, 634-638 (1991)
- [46] A.Watanabe, T. Takeuchi, K. Hirosawa, H. Amano, K. Hiramatsu and I.Akasaki, J. Crystal Growth **128**, 391-396 (1993)

- [47] S.Guha, N. A. Bojarczuk, Appl. Phys. Lett **72**, 415 (1997)
- [48] C. A. Tran, A. Osinski, R. F. Karliceck Jr, I. Berishev, Appl. Phys. Lett. **75**, 1494 (1999)
- [49] A.T. Schremer, J.A. Smart, Y. Wang, O. Ambacher, N.C. MacDonald, and J.R. Shealy, Appl. Phys. Lett. **76**, 736 (2000)
- [50] F.Semond, P. Lorenzini, N. Grandjean, J. Massies, Appl. Phys. Lett. **78**, 335 (2001)
- [51] H. Amano, M. Iwaya, T. Kashima, M. Katsuragawa, I. Akasaki, J. Han, S. Hearne, J. A. Floro, E. Chason, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L1540 (1998)
- [52] A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez, A. Alam, M. Heuken, A. Krost, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L1183 (2000)
- [53] S.A. Nikishin, N.N. Faleev, V.G. Antipov, S. Francoeur, L. Grave de Peralta, G.A. Seryogin, H. Temkin, T.I. Prokofyeva, M. Holtz, S.N.G. Chu, Appl. Phys. Lett. **75**, 2073 (1999)
- [54] E.Feltin, B. Beaumont, M. Läubg, P. De Mierry, P. Vennéguès, H. Lahrèche, M. Leroux, P. Gibart, Appl. Phys. Lett. **79**, 3230 (2001)
- [55] F. Semond, Y. Cordier, N. Grandjean, F. Natali, B. Damilano, S. Vézian, J. Massies, Phys. Stat. Sol (a) **188**, 501 (2001)
- [56] M. Kim, Y. Do, H.C. Kang, D.Y. Noh, S. Park, Appl. Phys. Lett. **79**, 2713 (2001)
- [57] A. Able, W. Wegscheider, K. Engl, J. Zweck, J. Crystal Growth **276**, 415 (2005)
- [58] A. Dadgar, M. Poschenrieder, J. Bläsing, K. Fehse, A. Diez, A. Krost, Appl. Phys. Lett. **80**, 3671 (2002)
- [59] M.A.Sanchez-Garcia,F. B. Naranjo, J.L. Pau, A. Jimenez, E. Calleja, E. Munoz, Appl. Phys. Lett. **87**, 1569 (2000)
- [60] J.W. Johnson, E.L. Piner, A. Vescan, R. Therrien, P. Rajagopal, J.C. Roberts, J.D. Brown, S. Singhal, K.J. Linthicum, IEEE Electron Devices Letters **25**, 459 (2004)
- [61] D. Ducatteau, A. Minko, V. Hoel, E. Morvan, E. Delos, B. Grimbert, H. Lahrèche, P. Bove, J.C. Gaquière, S. Delage, IEEE Electron Devices Letters **27**, 7 (2006)
- [62] B. Yang, A. Trampert, O. Brandt, B. Jenichen, K.H. Ploog, J. Appl. Phys. **83** 3800 (1998)
- [63] S.Nishimura et al, Mat. Science and Engineering B82, 25 (2001)
- [64] A. Barski, U. Rössner, J.L. Rouvière, M. Arlery, MRS Internet of Nitride Semiconductor research **1**, 21, (1996)
- [65] T. Hashimoto, O. Imafuji, M. Ishida, Y. Terakoshi, T. Sugino, A. Yoshikawa, K. Itoh, J. Shirafuji, J. Crystal Growth **169**, 185 (1996)
- [66] M. Cervantes-Contreras, M. Lopez-Lopez, M. Melendez-Lira, M. Tamura, M.A. Vidal, Thin solid Films **433**, 68 (2003)
- [67] L. Wang, X. Liu, Y. Zan, J. Wang, D. Wang, D-C Lu, Z.Wang, Appl. Phys. Lett. **72**, pp 109-111 (1998)

- [68] J.Wan, R. Venugopal, M.R. Melloch, H.M. Liaw, W.J. Rummel, Appl. Phys. Lett. **79**, pp 1459-1461 (2001)
- [69] J. R. Gong, M.F. Yeh, C.L. Wang, J. Crystal Growth **247**, 261-268 (2003)
- [70] R. Armitage, Q. Yang, H. Feick, J. Gebauer, E.R. Weber, S. Shinkai, K. Sasaki, Appl. Phys. Lett. **81**, pp 1450-1452 (2002)
- [71] J.H. Song, Y-Z. Yoo, T. Sekiguchi, Phys. Stat. Sol. (c) **7**, pp.2520-2524 (2003)
- [72] X. Zhang, S-J Chua, P. Li, K-B Chong, Z-C Feng, Appl. Phys. Lett. **74**, 1984 (1999)
- [73] S. Tanaka, Y. Honda, N. Kameshiro, R. Iwasaki, N. Sawaki, T. Tanji, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L846 (2002)
- [74] T. Hikosaka, T. Narita, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki, Appl. Phys. Lett. **84** 4717 (2004)
- [75] W.S. Wong, Y. Cho, E.R. Weber, T.Sands, K.M. Yu, J. Krüger, A.B. Wengrow, N.W. Cheung, Appl. Phys. Lett. **75**, 1887 (1999)
- [76] S. Guha, A. Gupta, N. A. Bojarczuk, J. Karasinski, Appl. Phys. Lett. **76**, 1264 (2000)
- [77] M. Funato, S. Fujita, S. Fujita, Appl. Phys. Lett. **77**, 3959 (2000)
- [78] A.Tauzin, T. Akatsu, M. Rabarot, et al, Electron. Lett. vol. **41**, n°11, 668 (2005)
- [79] T.J Anderson, F. Ren, L. Voss et al, J. Vac. Sci. Technol. B **24**(5), pp. 2302 (2006)

CHAPITRE II : Caractéristiques de la surface de silicium orientée (001)

L'objectif de cette thèse étant l'étude de la croissance de structures à base de GaN sur la surface (001) du silicium, il apparaît souhaitable de s'attarder un peu sur les caractéristiques du silicium, et plus particulièrement de la surface (001). En effet, chaque famille de plans cristallographiques possède une symétrie de surface différente. Or, celle-ci induit directement un arrangement atomique de surface donné. La formation de dimères entre deux liaisons pendantes de chaque atome de surface en est, par exemple, une conséquence directe, on parle alors de reconstruction de surface. L'arrangement atomique qui définit principalement la relation épitaxiale entre le substrat et la couche de matériau déposé, et le type de reconstruction qui conditionne la réactivité de la surface, sont des points déterminants pour l'étape de nucléation. Le but de ce chapitre sera de comparer, dans un premier temps, les spécificités des plans (001) et (111), puis dans un second temps, de mettre en évidence les difficultés supplémentaires induites par l'utilisation du plan (001) pour la croissance de structures à base de GaN. La fin de ce chapitre sera consacrée à la préparation de la surface avant la croissance afin de limiter certaines de ces difficultés. Dans le terme « préparation de surface » est comprise l'utilisation de substrats de silicium (001) désorientés suivant un axe préférentiel, ici [110], et aussi la méthode de désoxydation.

II.1. Particularité des surfaces (111) et (001) du silicium

Si l'on revient à la définition cristallographique de ces plans, pour un matériau possédant une structure diamant formée de 2 mailles CFC translatées de $(1/4, 1/4, 1/4)$, le plan (111) est un plan dense possédant un arrangement hexagonal, tandis que le plan (001) n'est pas un plan dense et l'arrangement de ses atomes est carré. La figure II.1 repère chacun de ces plans ainsi que leur symétrie de surface.

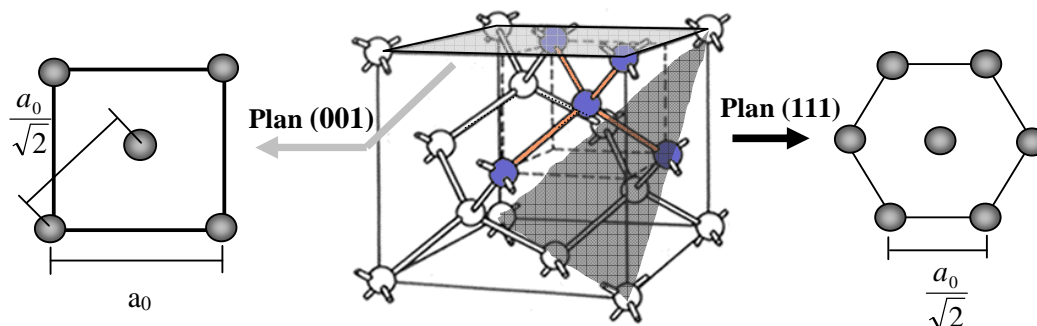


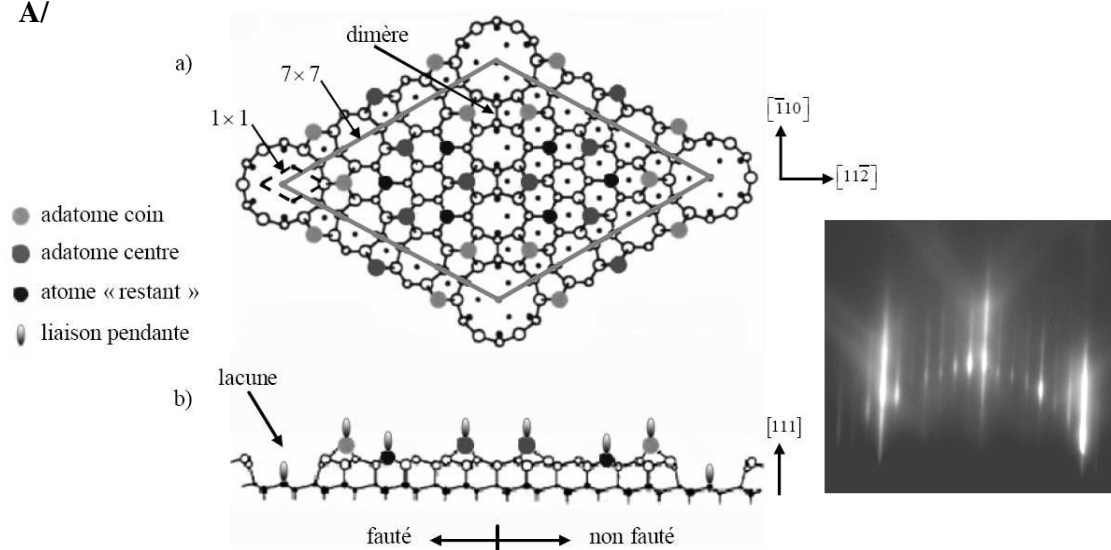
Figure II.1: représentation de la structure diamant du silicium et des plans (001) et (111).

Si l'on se rappelle que la phase stable des matériaux (Al,Ga)N est wurtzite, donc de symétrie de surface hexagonale, on comprend avec cette simple définition la raison pour laquelle les premières études de croissance ont commencé sur la surface de silicium orientée (111). Nous pouvons également noter que le paramètre de maille primitif de surface, soit la plus petite distance périodique entre atomes, est le même dans le plan (001) et (111) et donné à $3,84\text{\AA}$ ($= a_0/\sqrt{2}$), néanmoins la densité d'atomes en surface est totalement différente ($d_{\text{Si}/(001)} = 6,78 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$; $d_{\text{Si}/(111)} = 7,83 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$). Enfin, les atomes de la surface (111) présentent une seule liaison pendante, contre 2 pour ceux de la surface (001) (densité de liaisons pendantes : $(1 \times 1)_{(001)} = 1,36 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ et $(1 \times 1)_{(111)} = 7,83 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$). Il semble donc assez intuitif maintenant de penser que ces deux surfaces n'auront pas la même réactivité.

Les reconstructions de surface apparaissant au RHEED, en surface des substrats de silicium désoxydés et non désorientés, sont 7×7 ou 2×1 pour l'orientation (111) et 2×1 (2×2) pour l'orientation (001). L'apparition de celles-ci est un moyen très pratique pour valider la désoxydation du substrat puisqu'elles sont associées à des surfaces exemptes de contamination importante. La reconstruction 7×7 obtenue sur une surface de Si (111) apparaît de façon irréversible lors du refroidissement à 830°C après désoxydation thermique à $T > 800^\circ\text{C}$, et est représentée Figure II.2a. Elle est stable jusqu'à $\sim 875^\circ\text{C}$, température de transition en une reconstruction 1×1 . La 2×1 est obtenue par clivage à ou en dessous de la température ambiante, elle est métastable comparée à la 7×7 , et devient 7×7 par recuit thermique au dessus de 380° [1]. D'autres reconstructions liées à la 7×7 peuvent exister sous des conditions de préparation [2]. Ce réarrangement des atomes en surface induit une maille de surface sept fois plus grande que la maille équivalente d'un plan (111) en volume. On passe alors de $7 \times 7 = 49$ liaisons pendantes pour une maille non reconstruite à 19 pour une surface reconstruite ($(7 \times 7)_{(111)} = 3,04 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$). La reconstruction de surface 2×2 observée pour l'orientation (001) est en fait l'addition de deux reconstructions de surface 2×1 et 1×2 tournées de 90° l'une par rapport à l'autre. Ce phénomène est directement lié au fait que les substrats dit « nominaux » utilisés pour l'épitaxie possèdent toujours une légère désorientation résiduelle, induite par les techniques de découpe, impliquant la présence de terrasses à leur surface. Dans le cas d'une désorientation très faible, les terrasses sont séparées par des marches de hauteur mono-atomique, soit $a_0/4$ ($= 1,357\text{\AA}$ pour le plan (001)). Or, si l'on regarde la structure diamant, on peut voir que pour chaque plan (001) séparé de $a_0/4$ les liaisons du silicium sont tournées simultanément de 90° l'une par rapport à l'autre (voir figure II.4 plus loin). Si l'on considère un plan unique de surface, les liaisons pendantes du silicium

viennent former des dimères en surface, il se forme ainsi des rangées de dimères donnant la reconstruction 2×1 ou 1×2 suivant que les dimères sont orientés suivant $[1-10]$ ou $[110]$ comme représenté en figure II.2b. A chaque terrasse, les liaisons pendantes tournant de 90° , les rangées de dimères tournent également de 90° . On passe alors de deux liaisons pendantes par atome pour une surface non reconstruite à 1 liaison pendante par atome pour une surface reconstruite $(2 \times 1)_{(001)} = 6,78 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$. Malgré une densité d'atomes de surface plus faible,

A/



B/

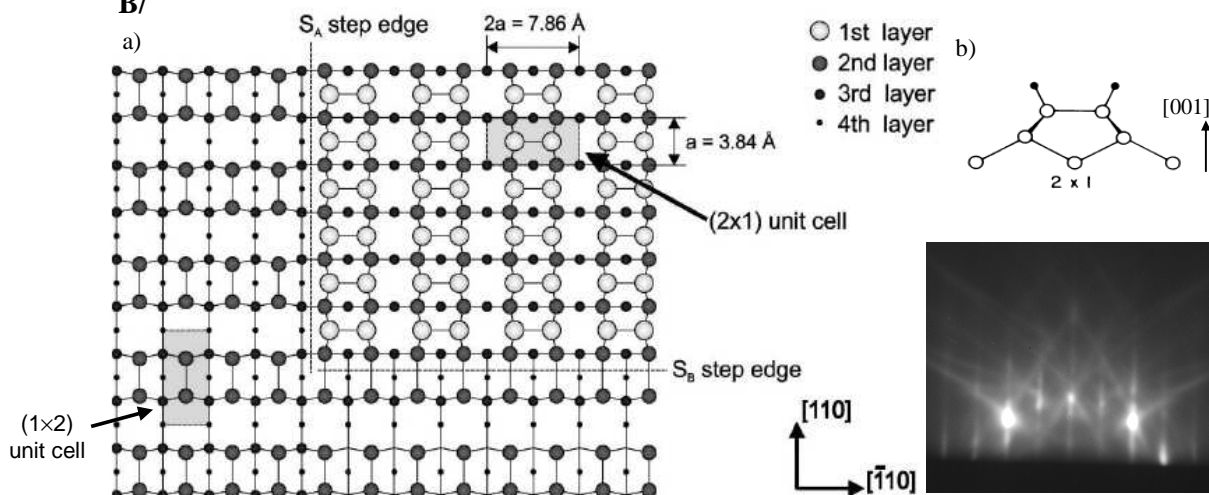


Figure II.2 : A/ Surface $\text{Si}(111)$ reconstruite 7×7 en vue de dessus a) et vue en coupe b). Modèle DAS [3,4]. B/ Surface $\text{Si}(001)$ reconstruite 2×1 et 1×2 en vue de dessus [5] a) et vue de coupe b). A droite sont insérés les clichés RHEED de ces deux reconstructions suivant la direction $[1-10]$ du silicium.

la densité de liaisons pendantes d'une surface (001) reconstruite 2x1 devient alors supérieure à celle d'une surface (111) reconstruite 7x7. Nous nous rendons déjà compte que les précédents points, que ce soit la densité d'atomes en surface, la densité de liaison pendantes et enfin le type de reconstruction de surface, impliqueront une différence de réactivité des surfaces (001) et (111), la première semblant plus réactive que la seconde.

Maintenant, regardons un peu plus en détail l'influence directe de toutes ces caractéristiques sur l'épitaxie des éléments III-N. Si l'on revient tout d'abord sur la réactivité de surface, il est important de noter que l'énergie nécessaire à la formation d'une interface GaN/Si, (001) ou (111), est importante et empêche toutes croissances bidimensionnelles de GaN sur la surface brute de silicium à des températures suffisantes pour garantir une bonne qualité cristalline. Certains groupes ont montré néanmoins la possibilité de former du GaN directement sur silicium par EJM plasma mais avec une qualité relativement médiocre [6]. Afin, de s'affranchir de cette difficulté, l'utilisation d'une couche de nucléation (ou buffer) de nature différente est devenue une pratique courante pour l'épitaxie du GaN sur substrat de silicium. L'AlN est ainsi devenu le buffer de prédilection pour l'épitaxie de GaN sur substrat de silicium, de par la faible diffusion de surface de l'aluminium et un paramètre de maille relativement proche du GaN ($\Delta a/a = 2.5\%$). Dans « AlN », nous retrouvons ainsi le composé Al (Aluminium) et le composé N (Azote) apporté, dans notre cas, par dissociation de l'ammoniac NH_3 en surface du substrat de silicium. A ce sujet, il est important de noter que l'ammoniac se dissocie sous forme de molécules NH_x (NH , NH_2), après adsorption en surface du substrat, qui inter agissent avec les atomes « métalliques » Si, Ga, ou Al dans le cas de l'AlN. Si l'on compare la température de début de dissociation, soit $\sim 400^\circ\text{C}$ * (*il s'agit plutôt de la température à partir de laquelle la réaction n'est plus limitée par la désorption de l'hydrogène [7]) avec la température de croissance de l'AlN, qui est d'environ 900°C en EJM et $1100\text{-}1150^\circ\text{C}$ en EPVOM, il est facile d'imaginer qu'il y aura une réaction importante entre l'ammoniac et le silicium engendrant l'adsorption de molécules NH_x mais surtout la formation de liaisons Si- NH_2 , Si-NH, Si-H voire de SiN_x [8,9]. Il est important de noter que, de par la différence de réactivité des surfaces (111) et (001), les molécules NH_x adsorbées en surface et la qualité du film SiN_x formé en surface seront différentes en fonction de la température [10]. Il ne faut pas oublier que la phase stable du Si_3N_4 à haute température est hexagonale (phase β) [11], et que d'autre part, la reconstruction de surface 2x1 est beaucoup plus stable que la reconstruction 7x7. Il en résulte la formation d'une couche amorphe de SiN_x sur la surface (001) et une couche cristalline sur la surface (111) lors de l'exposition à haute température du silicium à l'ammoniac [12]. Deux alternatives se présentent alors : soit

l'on veut former un tel film à l'interface Si/AlN et ceci a été, entre autre, utilisé en EPVOM afin de former un masque de SiN permettant de diminuer la densité de dislocations dès le départ de la croissance en générant un mode croissance tridimensionnel sur Si(111) [13], soit on ne veut pas former un tel film. Dans ce dernier cas, deux approches sont possibles, la première consiste à initier la croissance du buffer à basse température, typiquement 550°C-650°C afin de venir saturer la surface du silicium par des molécules NH_x qui réagissent avec l'aluminium sans former de SiN [14] ; enfin, la deuxième consiste à commencer la nucléation par un pré-dépôt de quelques mono-couches d'aluminium afin de protéger la surface du silicium [15].

Nous venons de voir les problèmes liés à la réactivité de la surface de silicium avec l'ammoniac, nous ne rentrerons pas plus dans le détail puisque les étapes de nucléation pour la technique EJM et MOVPE seront développées dans les chapitres III et IV. Bien que cette étape soit cruciale pour l'obtention d'un matériau de bonne qualité, l'organisation atomique (symétrie de surface et paramètre de maille) a également un effet très important sur la mosaïcité du cristal (« ordre cristallin ») et la densité de dislocations. Reprenons le cas de la surface (111). Sa reconstruction de surface est unique, 7x7, attestant de terrasses de nature identique et assurant une seule orientation cristalline en surface, aussi, sa symétrie de surface hexagonale induit une relation de coïncidence entre les réseaux cristallins de l'AlN et du Si de 5:4 (= a_{Si}/a_{AlN}) dans les 3 axes du plan de croissance $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ (Figure I.7) [16]. Si l'on compare maintenant avec la surface (001), deux difficultés apparaissent. Premièrement, se pose la question « comment épitaxier un hexagone sur un carré ? ». Il est clair que l'orientation (001) est beaucoup plus favorable à l'épitaxie d'une phase à symétrie carrée (cubique) ou rectangulaire (tétragonale). Cependant, nous verrons dans les chapitres suivants que les procédés utilisés favorisent l'obtention de la phase stable wurtzite. Deuxièmement, en surface de l'orientation (001), nous l'avons vu, il existe des terrasses séparées par des marches de hauteur mono-atomique possédant deux reconstructions 2x1 et 1x2 simultanément. Or, ce dernier point a déjà entraîné de nombreux problèmes lors de l'hétéroépitaxie de GaAs sur l'orientation (001) du silicium durant les années 1980. En effet, lors de la croissance de ce matériau sur une surface nominale de silicium (001) des parois d'antiphases apparaissent. Celles-ci sont directement induites par les marches mono-atomiques et la nature blende de zinc du GaAs. Lors du dépôt de la première monocouche de GaAs en surface du silicium ou du germanium, les marches ou encore la non-homogénéité de la première couche déposée, induisent un décalage dans la disposition des atomes et entraînent la formation de domaines

séparés par des parois d'antiphases (APBs) (Figure II.3 : [17]). La présence de ces domaines d'antiphases peut être diminuée soit en prédéposant une couche homogène en surface, par exemple, par une passivation As [18], soit en formant des terrasses séparées par des marches de hauteur bi-atomique ($a_0/2$) afin de rattraper le décalage de « hauteur » possible, comme on peut le voir sur la figure II.3. L'obtention de telles surfaces est réalisable en utilisant des substrats désorientés d'au moins 4° suivant la direction [110] du silicium (nous développerons ce point dans la partie suivante) [18], ou encore après croissance homoépitaxiale de silicium [19,20,21,22]. Il a également été observé l'annihilation de domaines et ainsi l'obtention de surfaces libres de parois d'antiphases lors de l'épaississement des couches sur substrat nominal, soit en optimisant les étapes de nucléation [23, 24], soit en recuisant la surface à 1000°C avant croissance. Nous verrons par la suite que cela permet d'augmenter le nombre de marches de hauteur bi-atomique en surface du silicium [25]. Enfin, une étude menée par Y. Okada et al a montré également la possibilité de stabiliser une surface désorientée de 4° suivant [110] par une exposition à l'hydrogène entre la désoxydation et le début de croissance [26].

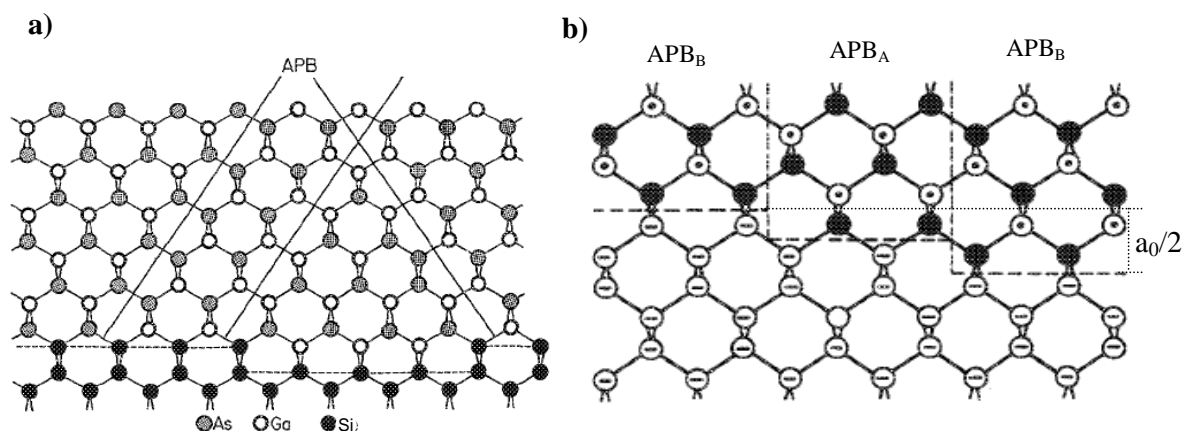


Figure II.3 : a) Origine de l'apparition des domaines d'antiphases lors de l'épitaxie de GaAs sur Si(001) nominal : marches de hauteur mono-atomique ($a_0/4$) et inhomogénéité de prédéposition. On remarque déjà un phénomène d'annihilation. b) Domaines d'antiphases générés par les marches de hauteur mono-atomique. On remarque que les domaines d'antiphases sont de nature identique si les terrasses sont séparées par des marches bi-atomiques. [17]

Un phénomène similaire a été observé au début des années 2000 lors de la croissance par EJM d'une couche épaisse d'AlN [27]. En effet, en plus de montrer que la structure d'AlN épitaxiée sur la surface (001) est exclusivement de phase wurtzite, cette étude révéla la

présence de 2 orientations cristallines tournées de 90° ($= 30^\circ$) dans le plan de croissance possédant les relations épitaxiales suivantes : $[0001]\text{AlN} // [001]\text{Si}$ et $\langle 01-10 \rangle \text{AlN}_1 // \langle -2110 \rangle \text{AlN}_2 // [110]\text{Si}$. Il semblerait que la direction $\langle -2110 \rangle$ de l'AlN se mette préférentiellement suivant la direction $[110]$ ou $[1-10]$ ce qui se comprend puisqu'il s'agit de la direction impliquant la différence de paramètre de maille minimale (Figure II.4a). Le choix de la direction $[110]$ ou $[1-10]$ dépend simplement de l'orientation des liaisons pendantes de la terrasse. En fait, si les liaisons disponibles avec le silicium pour une surface non reconstruite, ou les dimères pour une surface reconstruite 2×1 , sont parallèles à la direction $[110]$, on aura alors $\langle -2110 \rangle \text{AlN} // [110]\text{Si}$, et de ce fait, sur les terrasses inférieures et supérieures séparées par une hauteur de marche mono-atomique, on aura $\langle 01-10 \rangle // [110]$ (Figure II.4b).

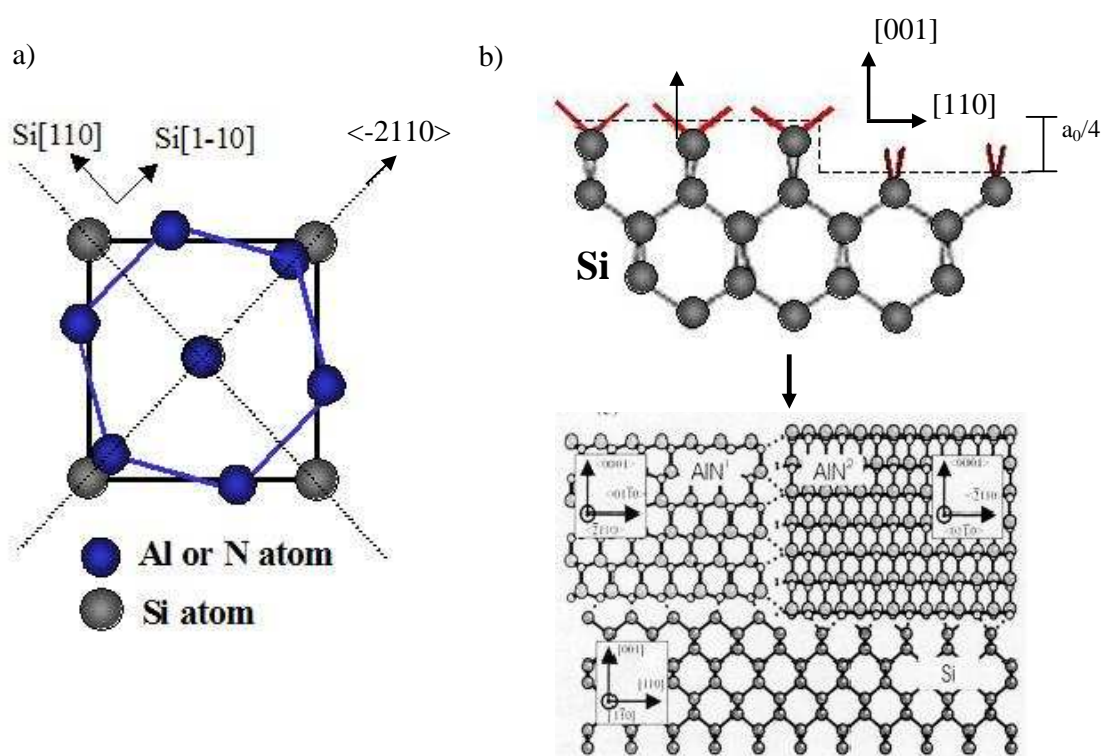
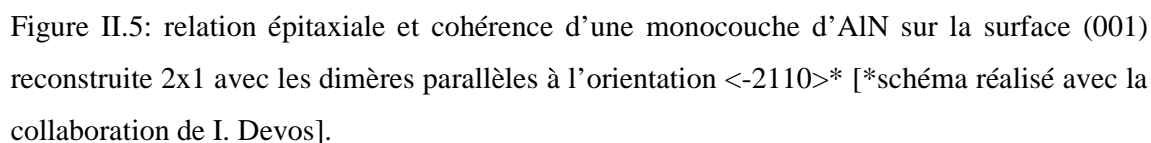


Figure II.4: a) Disposition de l'AlN dans le cas où $\langle -2110 \rangle // [1-10]\text{Si}$ (équivalent à $\langle 01-10 \rangle // [110]$). b) Représentation d'une marche mono-atomique non reconstruite en surface d'un substrat de silicium (001). En rouge sont représentées les liaisons pendantes dans les deux directions $[110]$ et $[1-10]$. L'image du bas représente un schéma en section de l'épitaxie d'AlN sur Si(001) avec ses deux orientations tournées de 90° , d'après Lebedev et al [28].

Malgré la présence de domaines désorientés, ceux-ci n'ont tout de même pas la même origine que les domaines d'antiphases observés lors de l'hétéroépitaxie de GaAs. En effet, ils ne sont pas causés directement par la différence de hauteur de marche ou encore un dépôt inhomogène au départ de croissance, mais plutôt, par la direction des liaisons qu'autorise le silicium. Malgré la présence de ces deux orientations, il existe bien une relation épitaxiale entre le plan (0001) de l'AlN et le plan (001) du silicium ; néanmoins la cohérence des réseaux est beaucoup plus hétérogène qu'entre le plan (0001) de l'AlN et le plan (111) du silicium compte tenu de la faible cohérence entre symétrie hexagonale et carrée. La figure II.5, déduite par minimisation des distances inter-atomiques à l'interface AlN/Si entre les atomes de silicium et d'azote, présente l'arrangement possible d'une mono-couche d'AlN de polarité Al en surface de silicium (001).



En considérant la valeur des paramètres de misfit « f » déterminés dans les deux directions principales [29], nous avons ainsi, dans le cas où la direction $\langle -2110 \rangle$ de l'AlN est parallèle à la direction $[1-10]$ du silicium, la relation de coïncidence des deux réseaux cristallins suivante:

$$- 5*3,11:4*3,838 \text{ (5:4) suivant la direction } \langle -2110 \rangle \text{ de l'AlN (f} = \frac{a_{\bar{2}110}^{AlN} - a_{1\bar{1}0}^{Si}}{a_{1\bar{1}0}^{Si}} = - 0.189)$$

soit un demi-plan supplémentaire d'AlN tous les 4 demi-plans de silicium.

$$- 5*5,387:7*3,838 \text{ (5:7) suivant la direction } \langle 01-10 \rangle \text{ de l'AlN (f} = \frac{a_{01\bar{1}0}^{AlN} - a_{1\bar{1}0}^{Si}}{a_{1\bar{1}0}^{Si}} =$$

0.405) soit deux demi-plans supplémentaires d'AlN tous les 7 demi-plans de silicium.

Pour comparaison, la symétrie des plans (0001) de l'AlN et (111) du silicium implique une cohérence de $5*3.11:4*3.838$ suivant les 3 directions de type $\langle -2110 \rangle_{AlN}$ et les directions $\langle -2110 \rangle_{Si}$ (Figure II.6).

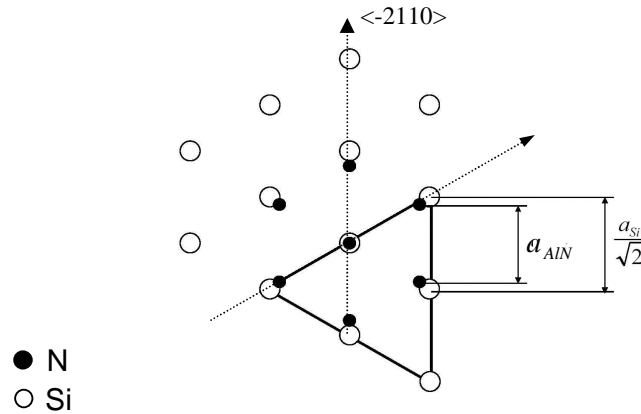


Figure II.6 : relation épitaxiale entre le plan (0001) de l'AlN et le plan (111) du silicium.

La présence de ces deux orientations cristallines lors de l'épitaxie de l'AlN puis du GaN sur la surface (001) du silicium, cumulée à une cohérence entre les réseaux plus faible que sur la surface (111) induit une densité de dislocations beaucoup plus importante dès le départ. En effet, la densité de dislocations traversantes augmente considérablement aux joints de grains de ces deux orientations, on peut même parler de « paroi » de dislocations traversantes. La densité de dislocations de misfit de type a présentes dans le plan de croissance, à l'interface avec le silicium, sera également augmentée de façon considérable.

Une autre difficulté est récurrente lors de l'épithaxie des matériaux nitrures, ou autres d'ailleurs, sur les surfaces de silicium (111) ou (001). Lors de la désoxydation thermique autour de 950°C sous ultra-vide, dans le cas d'une épithaxie par jets moléculaires, des défauts apparaissent à la surface du silicium. Ces défauts, difficilement identifiables, sont généralement attribués à des cristallites de SiC provenant d'une ségrégation du carbone présent dans l'oxyde ou en surface du silicium [30]. Même si l'effet de leur présence sur la qualité du matériau épithaxié n'est pas encore vraiment identifié, les cristallites bloquent les marches lors de leur mouvement à haute température et entraînent la formation de paquets de marches (mise en paquets = « step-bunching » en anglais) possédant une hauteur moyenne supérieure au nanomètre. La figure II.7 représente une image en microscopie à force atomique (AFM) en mode dérivé réalisée sur un substrat de silicium (111) nominal désoxydé à 950°C. Nous observons ainsi des points relatifs aux cristallites, et des marches de hauteurs importantes reliant chacune d'elles.

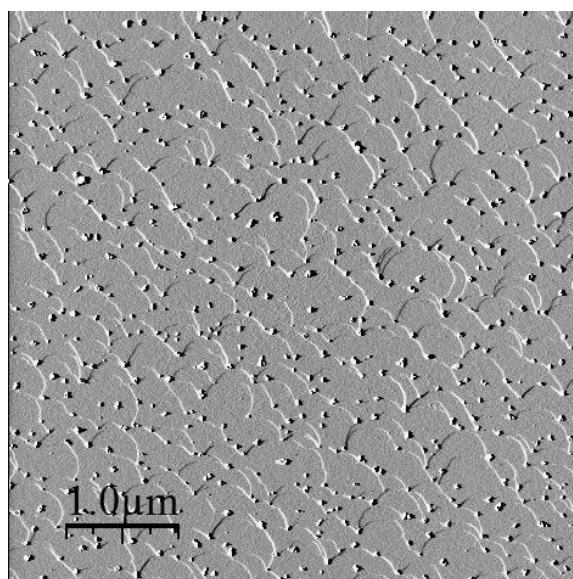


Figure II.7 : Image AFM en mode dérivé (5μm x 5μm) d'une surface de silicium (111) désoxydé dans le bâti d'épithaxie par jets moléculaires à 950°C.

Deux techniques sont utilisées pour les retirer ou éviter leur formation. La première, utilisée dans l'industrie du silicium, est une préparation de la surface avant croissance par un procédé chimique basé sur la formation d'un oxyde « propre » après gravure des premières couches atomiques du silicium puis retrait de celui-ci avant la croissance par attaque HF. Néanmoins, ce procédé exige une propreté irréprochable de la verrerie, de l'eau et rend celui-ci assez difficile à maîtriser. La deuxième technique, utilisée pour l'imagerie des surfaces par

microscopie à effet tunnel (« Scanning tunneling microscopy » STM [31]), est d'effectuer la désoxydation par flashes successifs à très haute température, typiquement supérieure à 1100°C. Néanmoins, cette température est difficilement accessible par des techniques classiques de chauffage par rayonnement et est ainsi obtenue, généralement sur de petites surfaces, par chauffage par passage de courant. Néanmoins, un procédé de recuit Haute Température à 1150°C dans le bâti de croissance EJM, optimisé auparavant sur Si(111) [32], puis repris sur Si(001), permettait au début de cette thèse, grâce au four de croissance, d'obtenir des surfaces sans aucune cristallite. Malheureusement, le four se détériorait à chaque recuit ce qui a entraîné l'abandon de cette technique.

II.2. Techniques permettant de limiter la présence des deux orientations

Nous avons ainsi énuméré les particularités et différences des surfaces de silicium (111) et (001). Cette partie sera axée sur le contrôle d'une des difficultés majeures liée à la surface (001), c'est-à-dire l'apparition de deux orientations cristallines tournées de 90° lors de l'épitaxie, induisant une forte densité de dislocations aux joints des domaines désorientés.

L'hypothèse actuelle sur l'origine de ces deux domaines est que la relation épitaxiale de l'orientation $\langle -2110 \rangle$ de l'AlN avec le silicium résulte directement de la direction des liaisons de surface du silicium. Si l'on considère ce modèle, il semble donc que pour limiter la présence d'une seule orientation, l'idéal est d'avoir en surface des liaisons pendantes du silicium toutes dirigées dans la même direction. Deux moyens sont possibles pour y parvenir: le premier est d'avoir un substrat sans marche, ce qui veut dire un substrat parfaitement nominal, or dans le mot « parfait », la limitation de cette approche apparaît directement ; le second est d'obtenir une surface possédant des terrasses non pas séparées par des marches de hauteur mono-atomiques mais bi-atomiques. Ces deux moyens impliquent que d'une façon générale la reconstruction de surface du silicium soit unique donc 2×1 ou 1×2 et non $2 \times 1 + 1 \times 2 = 2 \times 2$. Nous avons vu que dans le cas de l'hétéroépitaxie du GaAs sur l'orientation (001) du silicium, cette condition était possible si le substrat utilisé était désorienté suivant la direction $[110]$ d'au moins 4°. Ce type de surface est dit vicinal. On entend par « vicinale », une surface possédant une désorientation (ou une rotation) d'un angle α (ou φ) suivant un de ses axes principaux générant des marches régulièrement espacées. Par exemple dans le cas d'une surface (001), l'angle pourra être, soit suivant la direction $[110]$ (α), soit autour de l'axe

(001) (ϕ). L'augmentation de la désorientation α (ϕ) du substrat se répercute de deux manières : soit une diminution de la largeur des terrasses (l), soit une augmentation de la hauteur des marches (d) (Figure II.8).

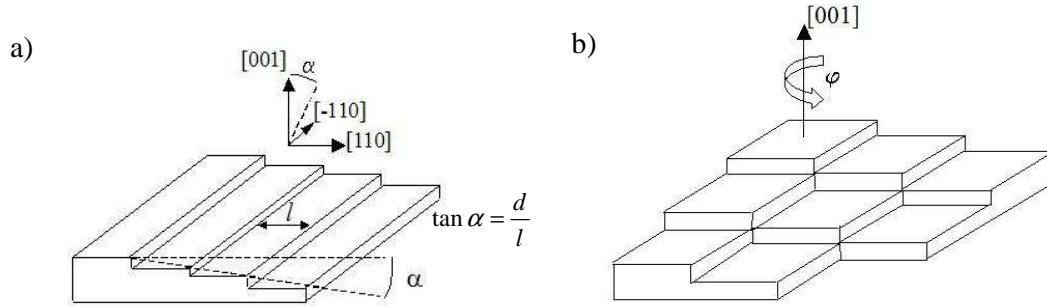


Figure II.8 : a) Surface (001) désorientée d'un angle α ou ϕ suivant les directions [110] b) et [001].

Durant les années 1980, des études de la surface de silicium (001) ont pu montrer que deux hauteurs de marches pouvaient co-exister en surface : les marches de hauteur mono-atomique (SL) et les marches de hauteur bi-atomique (DL) (Figure II.9). Elles ont également montré que la densité de marches bi-atomiques suivait l'augmentation de la désorientation du substrat et qu'il était énergiquement plus favorable de former des marches de hauteur bi-atomique [33,34,35]. Le moteur de cette réorganisation de surface serait la différence d'énergie de formation (λ) des marches de type A (S_A , D_A), pour le cas où la terrasse supérieure possède des dimères perpendiculaires au bord de marche, et des marches de type B (S_B , D_B), pour le cas où la terrasse supérieure possède des dimères parallèles au bord de marche : λ_{SA} , λ_{SB} , λ_{DA} et λ_{DB} . D.J Chadi les a ainsi estimées à :

$$\lambda_{SA} = (0.01 \pm 0.01 \text{ eV})/a$$

$$\lambda_{SB} = (0.15 \pm 0.03 \text{ eV})/a$$

$$\lambda_{DA} = (0.54 \pm 0.10 \text{ eV})/a$$

$$\lambda_{DB} = (0.05 \pm 0.02 \text{ eV})/a$$

(avec $a = 3.85 \text{ \AA}$)

et de ce fait:

$$\lambda_{DA} - [\lambda_{SA} + \lambda_{SB}] = 0.38 \text{ eV}/a$$

$$\lambda_{DB} - [\lambda_{SA} + \lambda_{SB}] = -0.11 \text{ eV}/a$$

Il en sort que les marches de type S_A sont beaucoup plus favorables énergétiquement que les marches de type S_B , néanmoins, dans le cas d'une surface désorientée, la présence de marches peu espacées est obligatoire, et ainsi, il sera plus favorable de créer des marches de hauteur bi-atomique de type D_B que des marches mono-atomiques avec les deux types de marches. O.L. Alerhand et al [35] ont ainsi pu montrer que plus la surface sera désorientée, plus la largeur des terrasses sera faible, et plus il sera favorable de former des marches de hauteur bi-atomique. L'angle critique θ_c de transition, entre une surface possédant majoritairement des marches mono-atomiques et une surface possédant majoritairement des marches de hauteur bi-atomique (surface dite « primitive »), dépend de la température. En effet, plus la température est élevée et plus la désorientation doit être importante pour obtenir une majorité de marches bi-atomiques, par exemple, sous ultra-vide à une température de 0K, θ_c est de 0.05° , tandis qu'à une température de 650K, θ_c est aux alentours de 4° . Néanmoins ce diagramme de phase proposé par O.L. Alerhand a été remis en cause par une équipe américaine [36] qui a trouvé quant à elle un θ_c de 1° pour $T=0K$ et de 4° pour $T=550K$. Néanmoins, la tendance reste la même puisque θ_c augmente quand T augmente. Il s'ensuit que au-delà d'une certaine température critique, fonction du θ_c , il y a un risque de transition $DL \rightarrow SL$.

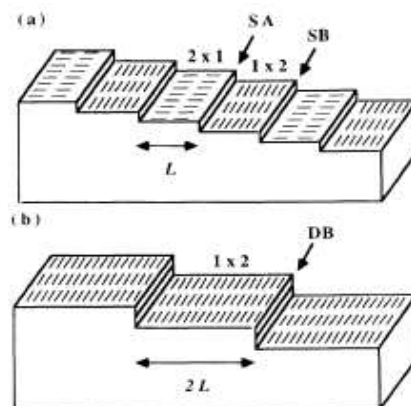


Figure II.9 : Représentation d'une surface désorientée de silicium (001) suivant la direction [110] avec a) des marches mono-atomiques (SL) et b) des marches bi-atomiques (SB) [35]

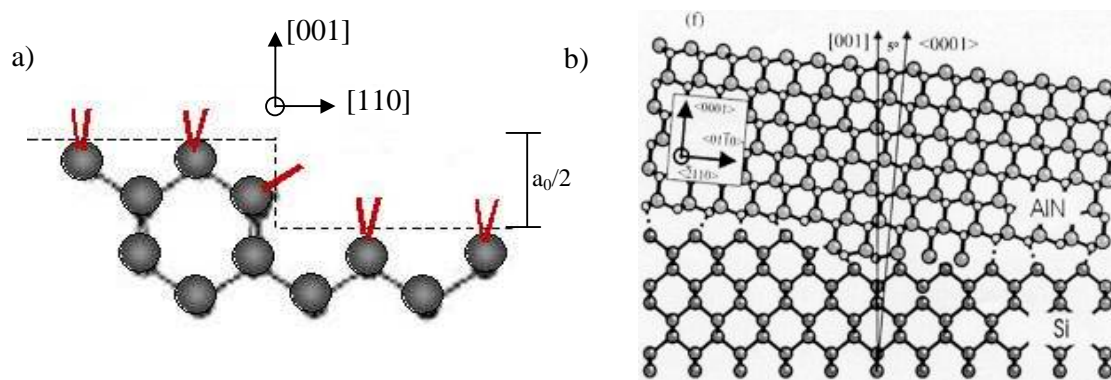
Ces diagrammes de phase ont ainsi été utilisés directement par certaines équipes travaillant sur l'hétéroépitaxie des matériaux III-V, tels que l'InP, au début des années 90. Nous pouvons citer le travail réalisé par une équipe allemande qui a confirmé l'influence de la température de nucléation sur l'apparition des domaines d'antiphases lors de la croissance par EPVOM

d'InP sur Si(001) [37], le but étant de commencer la nucléation avant la transition de phase DL \rightarrow SL. Les résultats sont très intéressants, puisqu'ils ont pu montrer qu'il était préférable de nucléer à basse température, à la limite près de la qualité cristalline de l'InP, plutôt qu'à trop haute température afin de limiter la présence des domaines d'antiphases. Cela leur a permis de remarquer que le diagramme de phase était décalé lorsque l'environnement n'était pas sous ultra-vide mais sous hydrogène. La pression d'ambiance sous hydrogène aurait tendance à retarder la transition de phase DL \rightarrow SL.

Nous venons de voir qu'il ne fallait pas dépasser une certaine température afin d'espérer obtenir des marches de hauteur bi-atomique en surface d'un substrat vicinal de silicium orienté (001). Néanmoins, à l'opposé, la stabilisation des marches bi-atomiques est également possible par un recuit à très haute température. En effet, il a été montré qu'il était possible de former uniquement des marches de type D_B en surface d'un substrat vicinal, si celui-ci subissait un recuit sous ultra-vide à haute température durant plusieurs minutes [38-43]. Ceci est assez troublant compte tenu des affirmations précédentes, mais peut s'expliquer si l'on considère que ce phénomène est principalement guidé par la diffusion de surface [44]. En effet, des études réalisées par B.Voigtländer ont montré que la diffusion du Si n'était pas équivalente parallèlement ou perpendiculairement à la direction des dimères, tout comme le coefficient de collage sur les marches de types S_B et S_A [5]. Les adatoms diffuseraient plus vite suivant la direction parallèle à la rangée de dimères. En mode de croissance par avancée de marches (step-flow), soit à une température supérieure à 775K, cela implique une vitesse de croissance plus importante des marches de type S_B que des marches de type S_A . Cette différence de vitesse tend à diminuer avec l'augmentation de la température. Si on revient sur l'effet d'un recuit à haute température, il semble clair que les atomes désorbés puis ré-adsorbés entraîneront une réorganisation des terrasses, ce qui pourrait être la cause de la stabilisation des marches de type D_B lors d'un recuit à haute température.

Lebedev et al ont ainsi pu montrer l'efficacité d'une désorientation suivie d'un recuit à haute température, par la croissance EJM en 2001 d'une couche d'AlN possédant une seule orientation prédominante sur un substrat désorienté de 5° suivant la direction [110]. L'orientation $\langle 01-10 \rangle$ de l'AlN est ainsi parallèle à la direction [110] (\Leftrightarrow AlN_{TB}) et atteste bien de la présence principalement en surface de terrasses de type TB. Une particularité apparaît tout de même, puisque l'axe de croissance (0002) de l'AlN n'est pas parallèle à l'axe principal (001) du silicium mais est tilté d'un angle égal à la désorientation. Ce phénomène difficilement explicable découle directement de la vicinalité de la surface et permet d'accommoder la différence de paramètre de maille suivant la direction $\langle 01-10 \rangle$ entre l'AlN

et le silicium [45]. Ce fort désaccord induit une déformation plastique par la génération de dislocations dans le plan de croissance certainement à la suite d'une déformation élastique comme le propose les modèles de Haruo Nagai *et al* [46] ou encore P.Auvray *et al* [47]. Il est intéressant d'ailleurs de noter qu'une désorientation de 5.7° du silicium suivant $[110]$ permet d'obtenir une coïncidence des réseaux cristallins 7:5 parfaite entre la direction $[110]$ du silicium et la direction $[01-10]$ de l'AlN. La figure II.10b est tirée de leur publication et représente la façon dont semblerait se disposer, en moyenne, l'AlN en surface du silicium. Malgré ce résultat, aucune publication n'a montré, par la suite, la croissance de GaN sur une telle couche d'AlN.



II.3. Optimisation de la préparation de surface avant épitaxie

L'utilisation d'un substrat désorienté sera donc une des clefs pour espérer obtenir une structure à base de GaN ne possédant qu'une seule orientation avec une qualité cristalline suffisamment bonne pour réaliser des dispositifs. D'autre part, il semble clair, de ce fait, que le contrôle de l'organisation de la surface sera un point important. Ainsi, l'objectif de cette partie est de présenter les différents types de préparation de surface (recuits) susceptibles d'être utilisés avant épitaxie du buffer AlN, puis de la structure à base de GaN, sur un substrat de silicium et plus particulièrement sur un substrat (001) possédant une certaine désorientation suivant l'axe $[110]$. L'effet de chacun de ces recuits sur la croissance ne sera

pas développé volontairement ici puisqu'il le sera dans les deux prochains chapitres présentant l'optimisation des procédés de croissance des matériaux III-N sur Si(001) par EJM puis par EPVOM. Néanmoins, ces recuits auront pour principaux objectifs, dans un premier temps, de désoxyder le substrat, puis dans un second temps, d'éviter la formation de cristallites voire même de réorganiser l'arrangement des marches présentes en surface.

II.3.1. Procédés de désoxydation sous ultra-vide

Ces procédés sous ultra-vide sont réalisés préalablement à la croissance dans le bâti d'épitaxie par jets moléculaires. Nous présenterons ici deux procédés optimisés au laboratoire, avant le début de cette thèse, pour la désoxydation de substrats de silicium orientés (111) et repris pour des substrats orientés (001).

II.3.1.1. Procédé Basse Température (BT)

Après avoir dégazé durant au moins 10h à 600°C dans une chambre de préparation située avant la chambre de croissance afin de désorber en partie l'eau adsorbée en surface, le substrat est transféré dans la chambre de croissance et subit 3 flashes à 3 trois températures différentes. Le premier à 750°C, le second à 850°C et le troisième à 950°C. La désoxydation n'est complète qu'après le troisième flash. La reconstruction de surface 2x1-1x2 n'apparaît, en effet, au RHEED qu'à partir de 930°C. Ce phénomène est identique lors de la désoxydation d'un substrat (111) avec l'apparition de la reconstruction 1x1 à 930°C, puis 7x7 au refroidissement à 830°C. Néanmoins, malgré l'apparition de ces reconstructions, attestant d'un état de surface de relativement bonne qualité, le RHEED laisse apparaître des raies de diffractions inhabituelles à « l'intérieur » de la 1x1 du silicium attestant la présence de cristallites de paramètre de maille de surface supérieur à celui du silicium. Même si la nature de ces cristallites est difficile à déterminer de par leur petite taille, elles sont couramment attribuées à du SiC comme évoqué précédemment. Ce procédé est donc limité par leur apparition, puisque la mise en paquet des marches à leurs alentours rend difficile l'obtention d'une surface homogène ainsi que le contrôle du type de marche. L'image AFM suivante, Figure II.11, d'un substrat nominal de silicium (001) met en évidence ces cristallites de quelques nanomètres de haut.

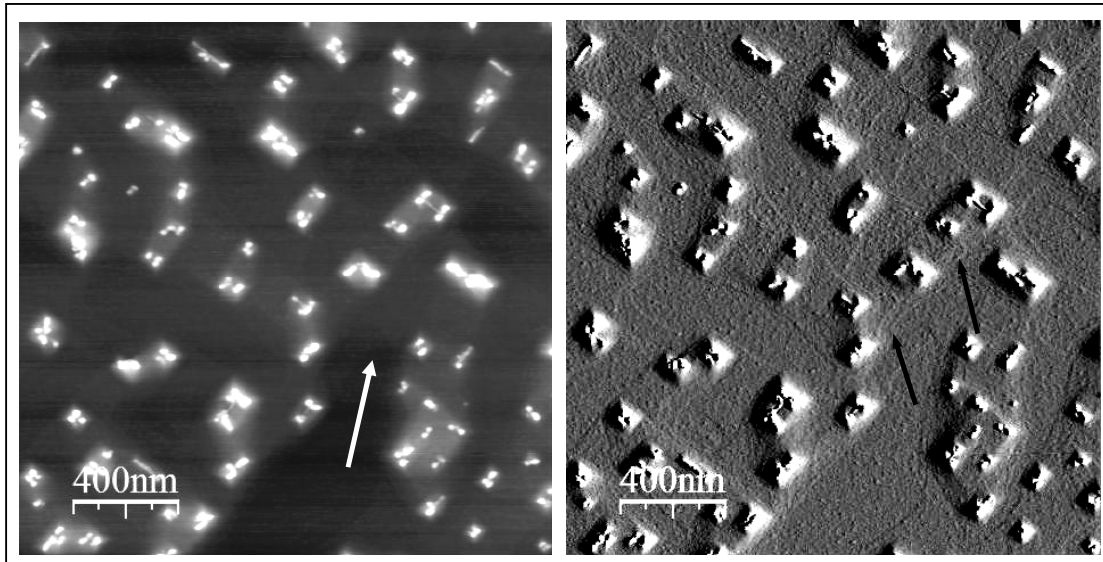


Figure II.11: Image AFM $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ (à gauche) et sa dérivée (à droite) réalisée sur un substrat de silicium (001) nominal préparé par le procédé Basse Température. On observe les cristallites de quelques nanomètres de hauteur ainsi que la mise en paquet des marches (repérée par les flèches).

II.3.1.2. Procédé Haute Température (HT)

Celui-ci a donc deux vocations, la première est de supprimer la présence de ces cristallites, et la seconde, qui en découle directement, est d'obtenir une surface organisée et homogène. Dans le cas d'un substrat de silicium (001) vicinal, l'organisation de la surface sous-entend également la stabilisation de marches bi-atomiques de type D_B .

Ce procédé dit « Haute Température » est composé de trois flashes à 1150°C suivi d'un recuit long à 950°C , puis d'une descente à température ambiante à 1°C/s . Les flashes doivent permettre le retrait des cristallites et le recuit long l'organisation de la surface ainsi que la stabilisation des marches bi-atomiques. La figure II.12 représente l'image AFM d'un substrat de silicium (001) nominal désoxydé par ce procédé. Le premier point notable est la disparition des cristallites, le deuxième est l'homogénéité de l'organisation des terrasses en surface.

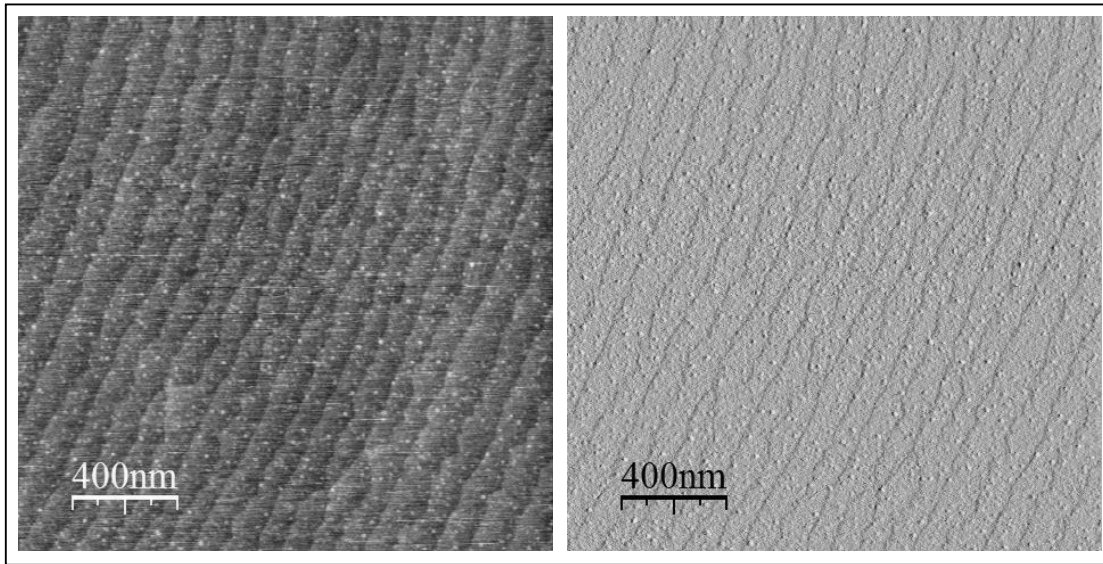


Figure II.12 : Image AFM $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ (à gauche) et sa dérivée (à droite) réalisée sur un substrat de silicium (001) nominal préparé par le procédé Haute Température.

L'image précédente a été réalisée sur un substrat nominal afin de faciliter la localisation des terrasses. En effet, la largeur l des terrasses diminue fortement avec la désorientation, ce qui les rend difficilement visibles, par AFM, lorsque celle-ci est inférieure à la dizaine de nanomètres. Le tableau ci-joint récapitule les valeurs calculées des largeurs de terrasses en fonction de la désorientation pour des hauteurs de marches mono-atomiques et bi-atomiques :

	0.5°	2°	4°	5°	6°
$l_{\text{SL}} (d = 1.357\text{\AA})$	15.5nm	3.9nm	1.9nm	1.6nm	1.3nm
$l_{\text{DL}} (d = 2.714\text{\AA})$	31nm	7.8nm	3.8nm	3.2nm	2.6nm

Tableau II.1: Tableau récapitulatif de la largeur des terrasses en surface d'un substrat de silicium (001) désorienté suivant la direction [110]. Les valeurs en caractère gras indiquent le type de marche majoritaire.

Le substrat imagé en figure II.12 possède ainsi des terrasses d'environ 100nm, or avec une si faible désorientation, il semble très difficile de pouvoir stabiliser des marches bi-atomiques. C'est en effet le cas, puisque la hauteur des marches mesurée par AFM est principalement mono-atomique (1.357\AA) et permet d'évaluer la désorientation du substrat à $\sim 0.1^\circ$. Dans le cas de surfaces vicinales, la résolution des images AFM étant trop faible, le seul moyen dont nous disposons directement est le RHEED. Les clichés RHEED suivants, en figure II.13, ont

donc été réalisés sur une surface de silicium désorienté de 4° suivant $[110]$ après un recuit basse température et un recuit haute température pour un azimuth $[1-10]$ c'est-à-dire parallèle au bord de marches:

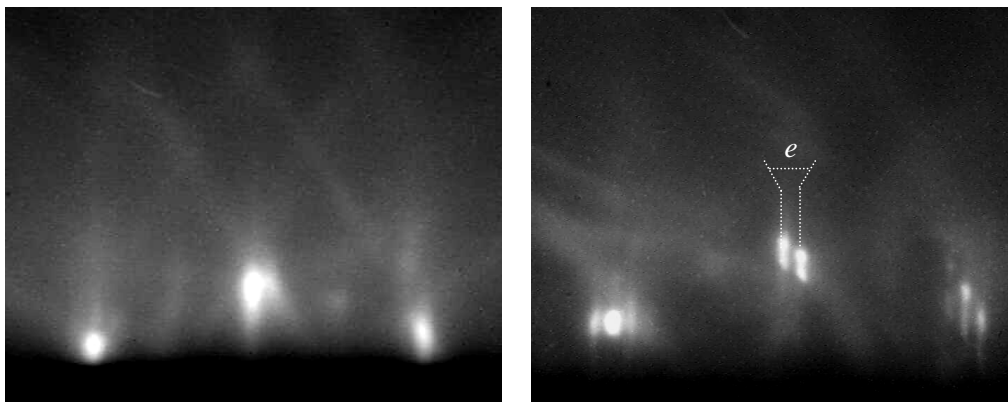


Figure II.13 : Clichés RHEED obtenus à 600°C suivant la direction $[1-10]$ du silicium, à gauche, après le procédé basse température et, à droite, après le procédé haute température sur un substrat désorienté de 4° suivant $[110]$.

Tout d'abord, notons que la reconstruction de surface suivant cette direction est $\times 1$ confirmant bien, majoritairement, la présence de dimères parallèles au bord de marche et donc de terrasses de type T_B . Si l'on compare maintenant les deux clichés, nous remarquons la séparation du faisceau diffracté en plusieurs raies « parasites » (= satellites) sur la surface ayant subi le procédé Haute Température, caractéristiques des surfaces vicinales possédant des terrasses régulièrement espacées [48,49]. Cette séparation non visible sur la surface ayant subi le procédé basse température atteste d'un ordre beaucoup plus faible. Il semble donc clair que la présence des cristallites vient gêner l'organisation des terrasses en surface du silicium. Maintenant, si l'on estime l'espacement (e) dans le réseau réciproque entre les raies parasites, nous pouvons remonter à une distance dans l'espace réel équivalente à 40\AA . Finalement, cette valeur directement reliée à la largeur des terrasses nous permet de confirmer que les marches sont principalement de type D_B et ainsi l'efficacité de ce procédé.

Enfin, un autre point caractéristique de la différence de comportement des surfaces (111) et (001) du silicium est révélé par ce recuit. En effet, il est confirmé que la mise en paquet des marches est beaucoup plus difficile sur l'orientation (001) puisque celle-ci n'est pas visible. Pour comparaison, l'image ci-après (Figure II.14) représente une surface de silicium (111) désorientée de 2° suivant la direction $[11-20]$ et ayant subi le procédé HT. Nous remarquons tout de suite que la largeur des terrasses, importante par rapport à celle

attendue, traduit une mise en paquet des marches et est confirmée par leurs variations de hauteur.

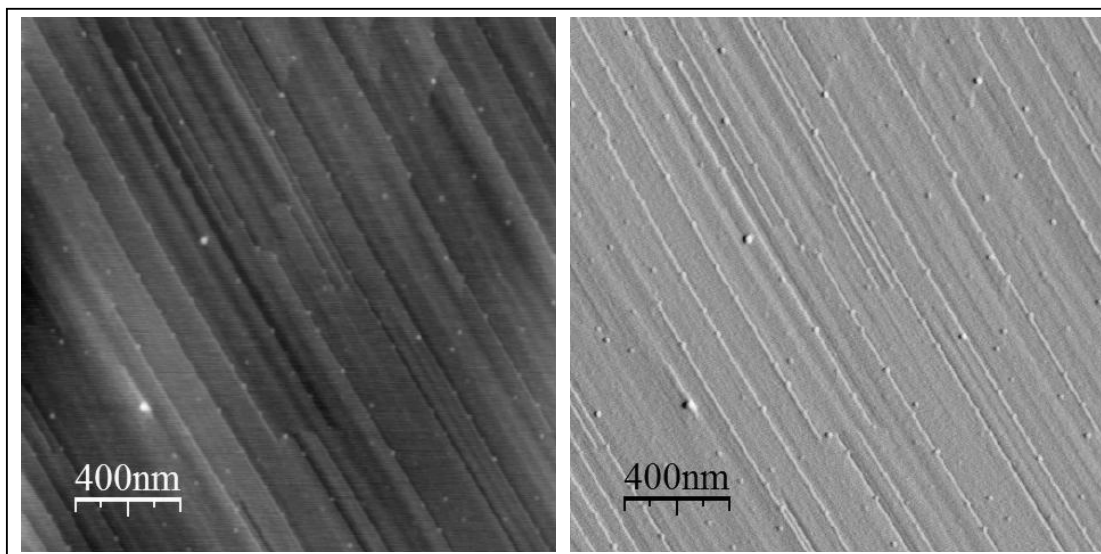


Figure II.14 : Image AFM $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ (à gauche) et sa dérivée (à droite) réalisée sur un substrat de silicium (111) désorienté de 2° suivant la direction [11-2] préparé par le procédé Haute Température.

Par conséquent, ce procédé semble parfaitement adapté à la préparation des surfaces de silicium (001), néanmoins celui-ci oblige à fonctionner avec le four au-dessus de sa puissance limite ce qui détériore rapidement le filament de tungstène. Au vu de ces limitations, l'utilisation de celui-ci n'aura été possible que durant les 5 premiers mois de cette thèse puis abandonné.

II.3.2 Procédé de préparation ex situ à haute température sous H_2

Les procédés de désoxydation sous ultra-vide n'étant pas satisfaisants, un nouveau type de préparation a été mis au point, toujours dans le but d'obtenir avant croissance une surface désoxydée sans cristallite, de qualité reproductible et ne détériorant pas le matériel. Nous avons donc optimisé, avec l'aide de l'équipe travaillant sur l'épitaxie de SiC, un procédé de préparation de surface du silicium sous flux d'hydrogène (200mbar, 10l/min). De ce fait, le procédé, optimisé au sein de leurs réacteurs CVD, présente 2 principales étapes : une rampe rapide au-dessus de 1100°C afin de retirer l'oxyde et les cristallites (10°C/s), puis, un recuit de 20min à 1000°C afin de stabiliser les marches bi-atomiques. Le refroidissement est imposé, suite à l'arrêt du four, par l'inertie du système ($\sim 60^\circ\text{C/min}$). La figure II.15

suivante représente l'image AFM d'un substrat de silicium (001) nominal ayant subi cette préparation :

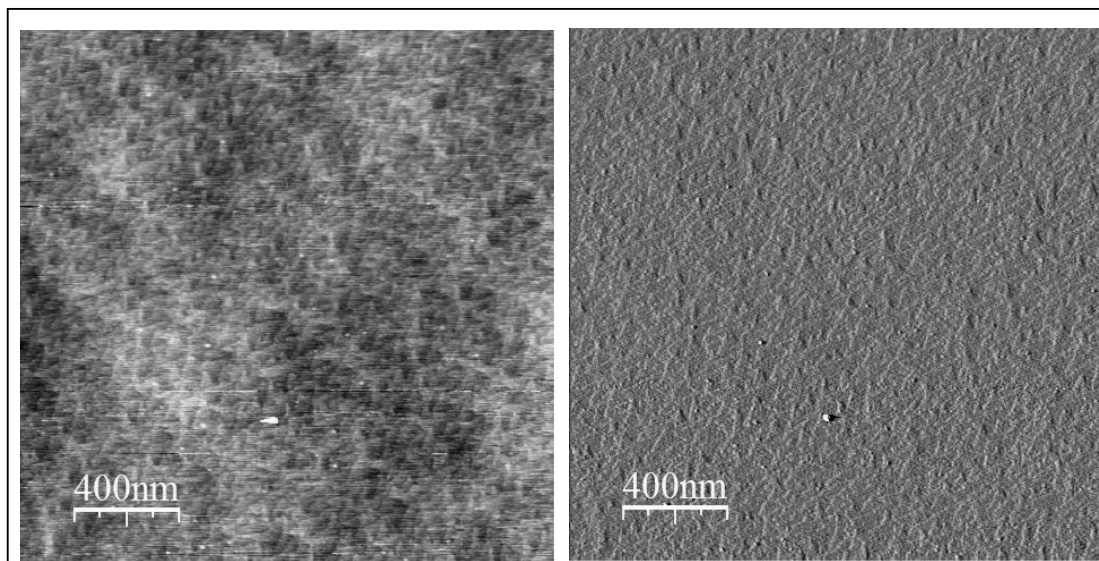


Figure II.15 : Image AFM 2 μ m x 2 μ m (à gauche) et sa dérivée (à droite) réalisée sur un substrat de silicium (001) nominal préparé par le procédé ex situ à haute température sous hydrogène.

Au vu de cette image, l'arrangement de la surface semble assez différent de celui obtenu après un recuit sous ultravide, en effet, les terrasses sont moins rectilignes. Une étude réalisée en 1996 par L.Zhong et al a montré, en effet, qu'un recuit à 1200°C sous hydrogène pouvait entraîner la formation de nouvelles marches [50]. Néanmoins, il ne faut pas oublier que l'image est réalisée sur un substrat nominal sur lequel nous ne contrôlons pas la désorientation résiduelle et qui ainsi peut être suivant [110] mais également suivant [001]. Le point à retenir de cette image est surtout l'obtention d'une surface sans cristallite.

En sortie du réacteur CVD le substrat est parfaitement passivé hydrogène. En effet, lors de la rentrée dans la chambre de croissance EJM, une reconstruction 2x1-1x2 très intense est directement visible au RHEED avant toute montée en température de l'échantillon attestant que la surface est d'une part toujours désoxydée et d'autre part passivée 2x1-H caractéristique de mono-hydrure [cette reconstruction signifie que les atomes d'hydrogène sont venus réagir avec les liaisons pendantes du silicium sans casser les dimères prévenant toute oxydation de la surface lors du transfert entre les 2 réacteurs]. La figure II.16 représente les clichés RHEED d'une surface de silicium désorientée de 2° ayant subi cette préparation ex-situ puis introduite dans les 10min dans le bâti de croissance EJM.

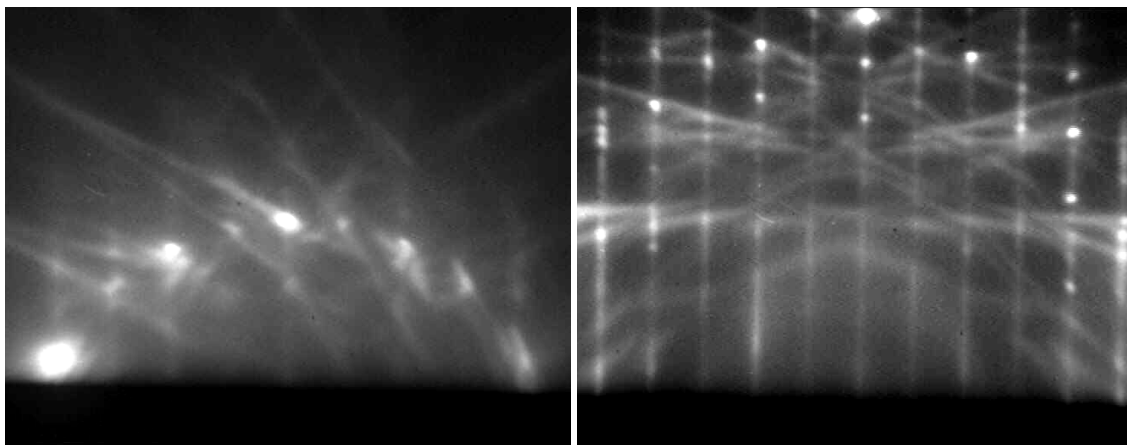


Figure II.16: clichés RHEED d'un substrat de silicium (001) désorienté de 2° suivant la direction [110] ayant subi précédemment le procédé de préparation sous hydrogène et introduit dans la chambre de croissance d'EJM. A gauche: cliché RHEED à 20°C correspondant à l'azimuth [1-10] avec une reconstruction x2 faible. A droite : cliché RHEED à 20°C correspondant à l'azimuth [110] avec la reconstruction x2.

Une des forces de ce recuit est donc la passivation 2x1-H très stable de la surface. Effectivement, le substrat préparé peut rester plus d'une demi-heure à l'air sans modification de sa surface au RHEED, ce qui permet son transfert du réacteur CVD à la chambre de croissance EJM ou EPVOM.

Afin de qualifier totalement cette préparation, une étude de caractérisation de surface par STM (Scanning Tunneling Microscopy) a été entreprise. Nous avons donc observé, après le recuit haute température sous hydrogène, la surface de 3 types de substrats de silicium (001) : un substrat nominal, un substrat désorienté de 2° et un substrat désorienté de 4° suivant la direction [110].

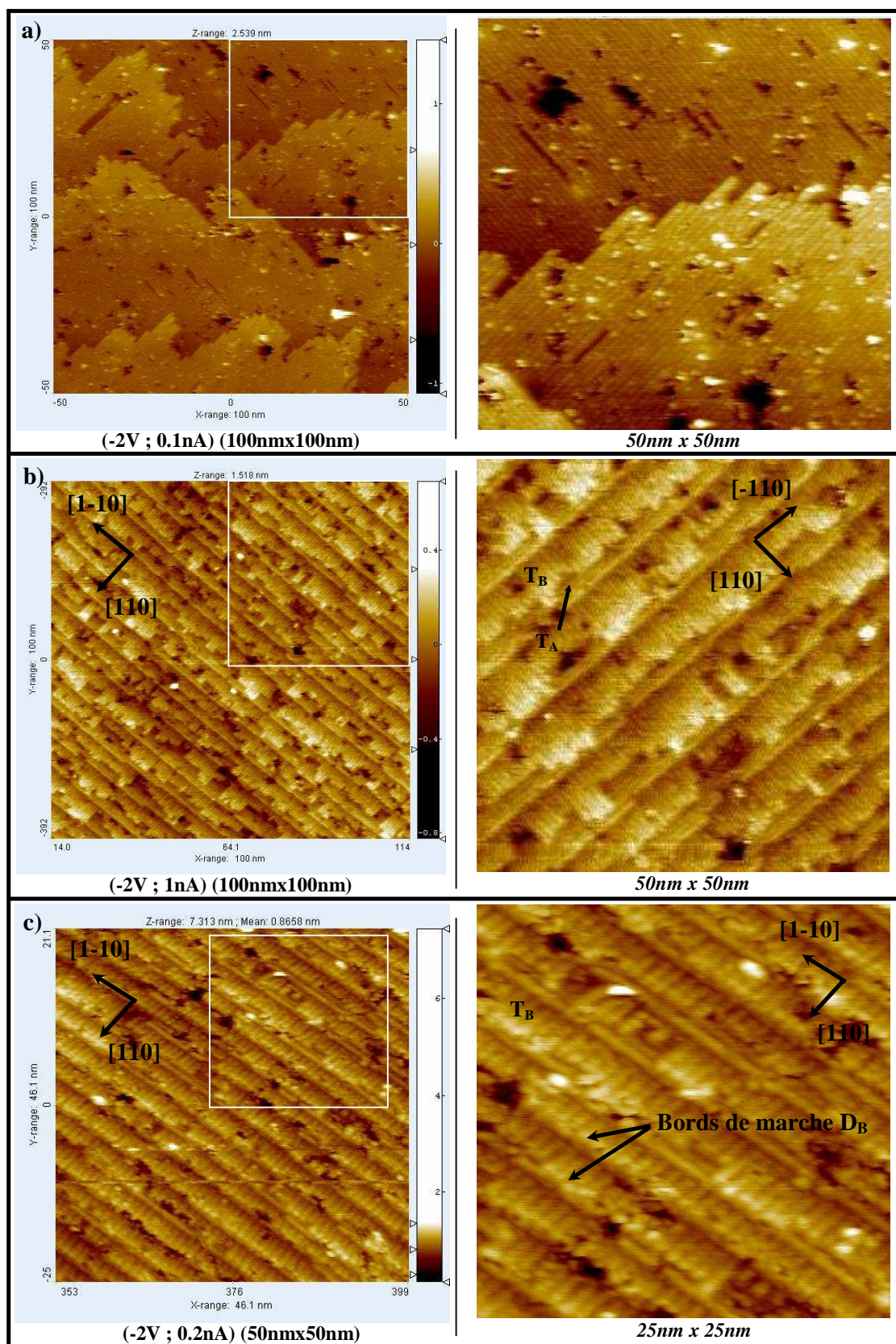


Figure II.17 : Images STM d'un substrat de Si(001) a) nominal, b) désorienté de 2° et c) 4° suivant $[110]$.

Sur ces images, il est assez facile de repérer les terrasses de type B (T_B) avec les rangées de dimères perpendiculaires au bord de marches et les terrasses de type A (T_A) avec les rangées de dimères parallèles au bord de marches. Tout d'abord, nous pouvons constater que plus la désorientation augmente et plus les terrasses de type B sont majoritaires, ce qui confirme l'effet escompté de la désorientation, c'est-à-dire le passage de marches mono-atomiques à des marches bi-atomiques de type D_B . La répartition $T_B:T_A$ a ainsi été estimée à 70% pour le substrat désorienté de 2° confirmant la reconstruction $\times 2$ plus faible du cliché RHEED selon l'azimut $[1-10]$, et à 92% pour le substrat désorienté de 4° . Néanmoins, il est difficile de savoir si cette répartition est exclusivement due à la désorientation ou si le recuit haute température a favorisé la stabilisation des marches D_B comme espéré. La figure II.18 compare 2 images réalisées sur un échantillon désoxydé sous hydrogène et sur un échantillon recuit sous ultra-vide par passage de courant, par flashes successifs au-dessus de 1200°C (technique classiquement utilisée sur silicium):

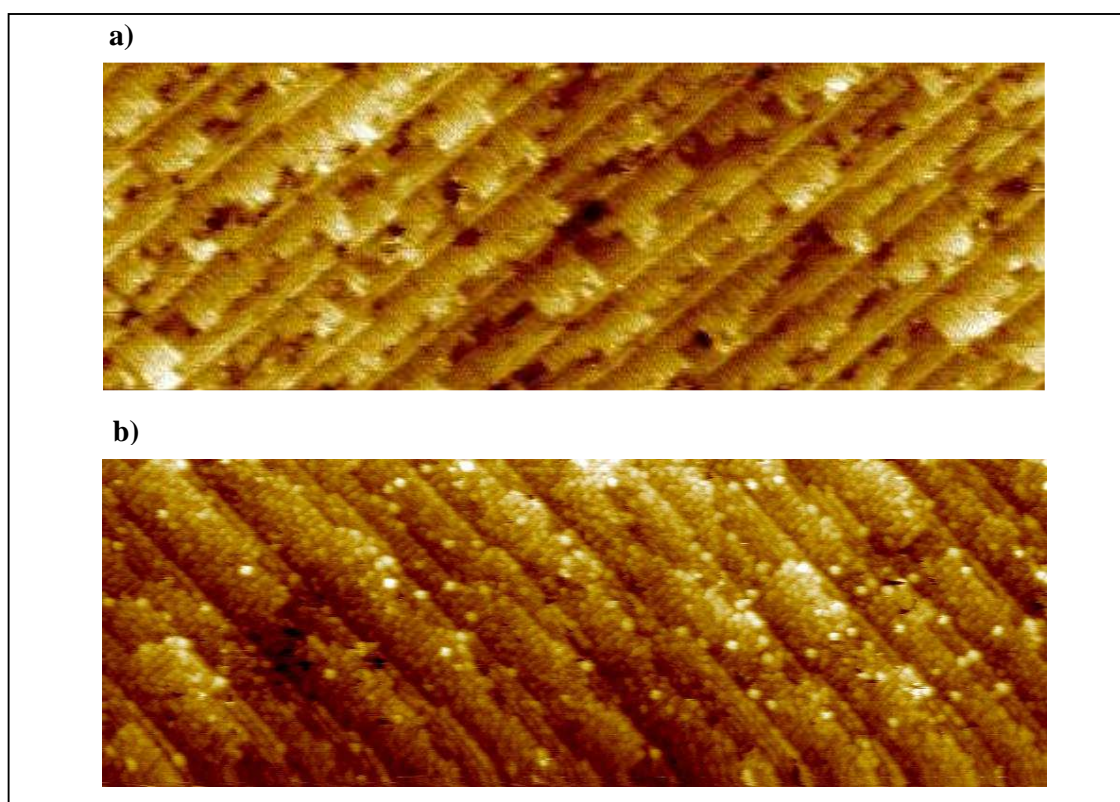


Figure II.18 : Images STM (30nm x 100nm) d'un substrat de silicium désorienté de 2° suivant la direction $[110]$ a) recuit à haute température sous hydrogène et passivé 2x1-H (-2V ; 0,1nA) et b) recuit à haute température par passage de courant sous ultra-vide (-2V ; 3nA).

A première vue, l'image est beaucoup plus « propre » pour l'échantillon recuit sous hydrogène ce qui aurait tendance à impliquer une surface beaucoup plus stable, ou tout du moins sans trop de contraste chimique pouvant provenir de la ségrégation de dopants. Néanmoins, même si la présence des deux types de terrasses T_A et T_B et, par conséquent, des deux types de marches S_A et S_B est visible sur les deux surfaces, la répartition $T_B : T_A$ est tout de même légèrement supérieure sur l'échantillon recuit par passage de courant soit environ 80%. Malgré tout, dans ce dernier cas, le mouvement des marches par électro-migration ne peut être négligé. En effet, il a déjà été montré que le chauffage par passage de courant entraîne une diffusion anisotrope des espèces en surface et dépend de l'orientation du courant et des dimères [43,51]. Dans tous les cas, il est à nouveau difficile d'évaluer l'effet de stabilisation des marches lié uniquement à la montée en température puisqu'il faudrait pouvoir imager la surface avant et après recuit. Cependant, si nous nous fions aux résultats déjà publiés pour le même genre de recuit, une équipe [52] a déjà montré la possibilité de stabiliser efficacement des marches bi-atomiques en surface d'un substrat vicinal de silicium (001), suite à un flash à haute température sous hydrogène. Mais notons, à nouveau, que dans ce cas, la méthode de chauffage étant différente (chauffage par passage de courant alternatif), les résultats obtenus ne sont pas directement comparables.

Finalement, la préparation de surface sous hydrogène semble un bon compromis, puisqu'elle permet de retirer les cristallites et ainsi d'obtenir une surface homogène gardant l'arrangement des marches imposé par la vicinalité. La désorption de l'hydrogène avant croissance sera détaillée dans le chapitre III.

II.4. Conclusion

Malgré leur « nature » chimique identique, les surfaces (111) et (001) du silicium présentent de nombreuses différences. Effectivement, les propriétés de volume du silicium telles que le coefficient de dilatation thermique, la conductivité thermique ou encore les constantes élastiques sont bien les seuls paramètres comparables pour ces deux types de substrats. Nous pouvons citer ainsi trois caractéristiques de surface qui à elles seules donnent toute sa singularité à l'orientation (001). Tout d'abord, la réactivité de surface, contrôlée par la densité de liaisons pendantes et par le jeu des reconstructions de surface (7×7 sur Si(111), et 2×1 sur Si(001)), n'est pas la même. Ensuite, la spécificité de l'arrangement atomique de la

structure diamant suivant la direction [001], cumulée à la présence de marches mono-atomiques en surface induit deux orientations des liaisons du silicium en surface. Ceci se traduit, avant épitaxie, par la présence de deux reconstructions de surface 2x1 et 1x2, liées à la formation de dimères suivant les directions [1-10] et [110], et par la présence de deux orientations cristallines à 90° lors de l'épitaxie d'AlN. La relation épitaxiale entre l'AlN et la surface (001) est de ce fait : $\langle -2110 \rangle \text{AlN}_1 // \langle 01-10 \rangle \text{AlN}_2 / [110]$. Pour finir, la symétrie de surface carrée, plus adaptée à l'épitaxie d'une phase tétragonale implique une cohérence anisotrope à l'interface des deux réseaux cristallins de l'AlN et du silicium. Contrairement à la coïncidence « unique » 5:4 entre l'AlN et le plan (111), donnant une dislocation de misfit de type *a* toutes les 4 périodes du réseau du silicium dans les trois directions principales $\langle -2110 \rangle$ de la surface hexagonale, la cohérence entre l'AlN et le plan (001) se caractérise par deux paramètres de misfit et seulement dans les deux directions [110] et [1-10] du silicium. Il existe, de ce fait, un paramètre de misfit toujours de 5:4 suivant la direction $\langle -2110 \rangle$ de l'AlN et de 5:7, à 90°, suivant la direction $\langle 0-110 \rangle$. La conséquence directe de ces deux derniers points est une densité de dislocations traversantes et de misfit de type *a* beaucoup plus grande dès le départ de la croissance du buffer AlN sur la surface (001).

Afin de limiter au moins la densité de dislocations traversantes résultante de la présence des deux orientations cristallines, l'utilisation de substrats désorientés suivant la direction [110] est une solution. La présence de marches bi-atomiques assure une direction unique des liaisons de surface du silicium et permet alors l'épitaxie d'AlN avec une seule orientation et une seule relation épitaxiale.

L'effet cumulé de ces trois difficultés, la réactivité de surface, la symétrie de surface carrée et enfin la présence de deux orientations épitaxiées, entraînera des différences profondes lors de la nucléation du buffer d'AlN en début de croissance comme nous le verrons dans les deux prochains chapitres.

Finalement, afin de partir d'une surface reproductible avec un arrangement des terrasses le plus homogène possible, un procédé de désoxydation haute température sous hydrogène a été développé ex situ. Celui-ci présente l'avantage d'éviter les cristallites de SiC sans détériorer le four de croissance EJM, tout en gardant une organisation des terrasses en surface satisfaisante. La passivation de surface 2x1-H très stable permet le transfert sans ré-oxydation depuis le réacteur CVD de préparation jusqu'au bâti de croissance.

Références chapitre II

- [1] P.P. Auer and W. Monch, Surf. Sci. **80**, 45 (1979)
- [2] T. Klitsner and J.S. Nelson, Phys. Rev. Lett. **67**, 3800 (1992)
- [3] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 1502 (1985)
- [4] A. Le Louarn, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia Antipolis, p59 (2006)
- [5] B. Voigtländer, Surface Science Reports **43**, 127-254 (2001)
- [6] E.Calleja, M.A. Sanchez-Garcia, F.J. Sanchez, F. Calle, F.B. Naranjo, E. Munoz, S.I. Molina, A.M. Sanchez, F.J. Pacheco, R. Gaicia, J. Crystal Growth **201/202**, pp296 (1999)
- [7] F. Bozco and Ph. Avouris, Phys. Rev. Lett. **57**, 1185 (1986)
- [8] E.K.Hill, L. Kubler, J.L. Bischoff, and D. Bolmont, Phys. Rev. B **35**, 5913 (1987)
- [9] J. W. Kim, H. W. Yeom, Surf. Science **546**, L820-828 (2003)
- [10] F.Bozco and Ph. Avouris, Phys. Rev. B **38**, 3937-3942 (1988)
- [11] J. Weiss, Annu. Rev. Mater. Sci. **11**, 381 (1981)
- [12] X. Wang, Z. Li, L. Wang, Y. Hu, G. Zhai, J. Yang, Y. Wang, K. Fung, J. Tang, X. Wang, and N. Cue, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, pp.4292-4298 (2001)
- [13] E. Feltn, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia Antipolis, Chap II.I.1 (2003)
- [14] A. Le Louarn, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia Antipolis, chap. IV (2006)
- [15] A. Dadgar, M. Poschenrieder, J. Bläsing, K. Fehse, A. Diez and A. Krost, Appl. Phys. Lett. **80**, 3670 (2002)
- [16] H.P.D. Schenk, U. Kaiser, G.D. Kipshidze, A. Fissel, J. Kräußlich, H. Hobert, J. Schulze, W. Richter, Mat. Science and Eng. B **59**, 84-87(1999)
- [17] S.F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, H. Morkoç, H. Zabel, J. Appl. Phys. **68**, pR36-R38 (1990)
- [18] R. Fisher, H. Morkoç, D.A. Neumann, H. Zabel, C. Choi, N. Otsuka, M. Longerbone, L.P. Erickson, J. Appl. Phys. **60**, 1640 (1986)
- [19] M. tachikawa, H. Mori, M. Sugo, Y. Itoh, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, ppL1252-L1255 (1993)
- [20] H.Mori, M. Tachikawa, M. Sugo and Y. Itoh, Appl. Phys. Lett. **63**, 1963 (1993)
- [21] T. Kawamura, H. Takenaka, T. Hayashi, M. Tachikawa, H. Mori, App. Surf. Sciences **117-118**, 765-770 (1997)
- [22] K. Izunome, Y. Saito and H. Kubota, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1277-1279 (1992)
- [23] J. Vario, H. Asonen, J. Lammasniemi, K. Rakennus, M. Pessa, Appl. Phys. Lett. **55**, 1987 (1989)

- [24] Wu-Yih Uen, T. Ohori, T. Nishinaga, J. Crystal Growth **156**, 133-139 (1995)
- [25] H. Noge, H. Kano, T. Kato, M. Hashimoto, I. Igarashi, J. Crystal Growth **83**, 431-436 (1987)
- [26] Y. Okada, H. Shimomura, T. Sugaya, M. Kawabe, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, pp 3774-3776 (1991)
- [27] V. Lebedev, J. Jinschek, U. Kaiser, B. Schröter, W. Richter, J. Kräußlich, Appl. Phys. Lett. **76**, 2029 (2000)
- [28] V. Lebedev, J. Jinschek, J. Kräußlich, U. Kaiser, B. Schröter, W. Richter, J. Crystal Growth **230**, 426-431 (2001)
- [29] X.J. Ning, F.R. Chien, P. Pirouz, J.W. Yang, M. A. Khan, J. Mater. Res. **11** (3), 580 (1996)
- [30] U. Rössner, A. Barski, J.L. Rouvière, A. Bourret, J. Massies, C. Deparis, N. Grandjean, Mat. Sciences. Eng. **B29**, 74-77 (1995)
- [31] J.A. Strosio and W.J. Kaiser, vol. 27 Methods of experimental physics, Academic press – 1993
- [32] F. Natali, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia Antipolis, chap II.1.1(2003)
- [33] D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **59**, 1691 (1987)
- [34] D.E. Aspenes and J.Ihm, Phys. Rev. Lett. **57**, 3054 (1986)
- [35] O.L. Alerhand, A. N. Berker, J.D. Joannopoulos, D. Vanderbilt, R.J. Hamers, J.E. Demuth, Phys. Rev. Lett. **64**, 2406 (1990)
- [36] Tze Wing Poon, S. Yip, P. S. Ho, F. F. Abraham, Phys. Rev. Lett. **65**, 2161 (1990)
- [37] M.Grundmann, A. Krost, D. Bimberg, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 2158-2166 (1991)
- [38] T. Sakamoto and G. Hashiguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L78-L80 (1986)
- [39] R. Kaplan, Surf. Sciences **93**, 145 (1980)
- [40] T.Sakamoto, T. Kawamura, S. Nago, G. Hashiguchi, K. Sakamoto, K. Kuniyoshi, J. Crystal Growth **81**, 59-64 (1987)
- [41] T.DOI and M.Ichikawa, J. Crystal Growth **95**, 468-471 (1989)
- [42] N.Inoue, Y. Tanishiro, K. Yagi, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L293-L295 (1987)
- [43] H. Kahata and K.Yagi, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L858-861 (1989)
- [44] C.E. Aumann, D.E. Savage, R. Kariotis, M.G. Lagally, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 1963-1965 (1988)
- [45] B. W. Dodson, D. R. Myers, A.K. Datye, V.S. Kaushik, D.L. Kendall, B. Martinez-Tovar, Phys. Rev. Lett. **61**, 2681-2684 (1988)
- [46] Haruo Nagai, J. Appl. Phys. **45**, 3789 (1974)
- [47] P.Auvray, M. Baudet and A. Regreny, J. Crystal Growth **95**, 288-291 (1989)

- [48] F. Hottier, J.B. Theeten, A. Masson, J.L. Domange, Surf. Sciences **65**, 563-577 (1977)
- [49] G.E. Crook, L. Däweritz, K. Ploog, Phys. Rev. B **42**, 5126 (1990)
- [50] L. Zhong, A. Hojo, Y. Matsushita, Y. Aiba, K. Hayashi, R. Takeda, H. Shirai, H. Saito, J. Matsushita and J. Yoshikawa, Phys. Rev. B **54**, R2304 (1996)
- [51] S. Stoyanov, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 1-6 (1991)
- [52] K Kitahara and O. Ueda, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, pp. L1571-L1573 (1994)

CHAPITRE III : Croissance de GaN sur Si(001) par EJM

Nous l'avons vu précédemment, au début de ce manuscrit, le substrat de silicium orienté (001) a principalement été utilisé depuis les années 1990, en EJM à source plasma et à plus basse température, pour l'épitaxie de GaN en phase cubique blende de zinc. En effet, aucun résultat probant n'avait pu montrer la croissance de GaN wurtzite de qualité suffisante pour réaliser des dispositifs électroniques. En ce qui concerne la phase « wurtzite », rappelons tout de même que le but de cette thèse n'était pas de réaliser forcément du GaN à symétrie hexagonale mais d'étudier la faisabilité de l'épitaxie de couches de GaN sur l'orientation (001) en vue de la réalisation de dispositifs tels que des transistors hyperfréquence (HEMTs). En effet, au vu de la symétrie de surface carrée du substrat, les prétentions n'étaient pas définies de façon aussi restrictive.

Ainsi, en plus des études antérieures liées à l'hétéro-épitaxie des matériaux III-V sur Si(001), deux études préalables ont permis de débiter cette étude : la première était bien sûr toute l'expérience acquise au laboratoire sur la nucléation et l'ingénierie des contraintes, depuis la fin des années 1990, avec la croissance de GaN sur Si(111) [1,2] ; la deuxième était l'étude publiée par Lebedev et al, en 2000 et 2001, et présentée dans le chapitre II, montrant la possibilité de faire croître des couches d'AlN de phase wurtzite avec une seule orientation cristalline sur silicium (001) désorienté de 5° suivant [110]. Ce dernier résultat permettait déjà, au départ, d'espérer la croissance de GaN wurtzite puisqu'il était prévu, au vu des résultats obtenus sur Si(111), de commencer l'épitaxie via une couche de nucléation en AlN.

A cette époque, nous disposions donc :

- de deux méthodes de nucléation: la première optimisée sur Si(111) par une pré-exposition à l'ammoniac, et la seconde développée par Lebedev et al [3] consistant en une pré-exposition à l'aluminium.
- d'une structure optimisée et brevetée au CRHEA constituée d'une alternance AlN/GaN afin d'éviter la fissuration lors du refroidissement [4]. En effet, en utilisant la différence des paramètres de maille entre l'AlN et le GaN, cette alternance a permis l'obtention de couches de GaN entre 2-3µm sans fissure, en mettant en compression le GaN et ainsi en compensant la contrainte extensive liée à la différence de coefficient d'expansion thermique entre le silicium et le GaN.

Tout au long de ce chapitre, nous présenterons les différentes optimisations du procédé de croissance qui ont mené à la réalisation de couches de GaN de qualité proche de celle obtenue sur l'orientation (111) du silicium. En effet, le procédé préalablement développé sur l'orientation (111) n'était pas directement exploitable puisque celui-ci ne permettait pas d'obtenir un matériau de bonne qualité cristalline et non fissuré. Ainsi, nous présenterons les difficultés apparues lors de la croissance et induites par l'utilisation de l'orientation (001), puis les moyens mis en jeu pour diminuer leurs effets. Nous verrons que la forte densité de dislocations traversantes générée par la présence du second domaine et la faible cohérence des réseaux cristallins du silicium et de l'AlN favorisent la rugosité du front de croissance et la relaxation des contraintes.

Le procédé optimisé comporte trois nouvelles étapes importantes qui, en plus du choix de la désorientation du substrat justifié aussi dans la suite, permettent de pallier aux difficultés liées à l'orientation (001). Les effets cumulés de ces étapes permettent l'obtention d'une couche de GaN wurtzite avec une seule orientation cristalline, mais aussi de diminuer la densité de dislocations et de pouvoir réaliser des dispositifs sans fissures. Chacune de ces étapes, optimisées sur un substrat désorienté de 6° suivant la direction [110], et leurs effets sont présentées ici :

- Préparation de surface sous hydrogène : contrôle de l'arrangement de surface et diminution de la proportion du second domaine.
- Nucléation du buffer AlN en commençant par une pré-exposition à l'ammoniac : contrôle de l'état de contrainte.
- Répétition des alternances AlN/GaN, au moins deux fois, pour limiter la fissuration de l'hétérostructure : diminution de la densité de dislocations traversantes et contrôle de la relaxation de la couche finale de GaN (Figure III.5)

Remarque : la principale application visée par cette étude étant l'élaboration de dispositifs hyperfréquence, la majorité des structures sera terminée par une hétérostructure AlGaIn/GaN.

III.1. Influence du recuit haute température sous hydrogène

III.1.1 Etat de la surface avant épitaxie

Dans le chapitre II, nous avons évoqué la mise au point d'un recuit ex situ sous hydrogène permettant le retrait des cristallites de SiC et gardant l'organisation des marches imposée par la vicinalité. Après introduction dans la chambre de croissance, la température du substrat ayant subi cette préparation est élevée à 700°C sous ultra-vide afin de désorber les atomes d'hydrogène et rendre possible la dissociation de l'ammoniac à la surface du silicium lors de l'étape de nucléation. La procédure de désorption doit permettre l'obtention d'une surface possédant une réactivité non « gênée » par la saturation des liaisons pendantes du silicium par la passivation hydrogène. Tout comme K. Kitahara et al [5], un pic de pression ($P=1.10^{-8}$ Torr pour un vide de base de 5.10^{-9} Torr) est observé aux alentours de 500-550°C. A ce moment, le cliché RHEED, auparavant déjà 2x1 (voir Chap II, Figure II.16), se trouble, ce qui confirme bien la présence en surface d'espèces sans liaison directe avec le silicium. Dans la littérature, il est bien connu que les mono-hydrures désorbent de la surface du silicium au-dessus de 500°C [6,7,8,9]. La Figure III.1 représente ainsi l'image STM d'une surface de silicium désorienté de 2° suivant la direction [110] ayant subi la préparation sous hydrogène (voir chap II, Figure II.17b) puis la désorption de l'hydrogène suite à un recuit de 15min à 700°C ($P \sim 10^{-8}$ Torr). La désorption a un effet notable sur l'état de surface du silicium. Les différences de contraste laissent présager une inhomogénéité marquée de la surface. Deux explications sont possibles: soit il s'agit d'un contraste chimique lié à la présence ou non d'hydrogène résiduel, soit il s'agit d'un contraste « topologique » (= rugosité) lié à des rangées de silicium désorbées sous forme de molécules Si_xH_y (Si_2H_2 , SiH_4) comme cela a déjà été observé après exposition de la surface de silicium à de fortes pressions d'hydrogène [10,11,12]. Cette dernière solution assez réaliste impliquerait la révélation, localement sur quelques rangées atomiques, des couches inférieures avec une reconstruction de surface potentiellement tournée de 90°.

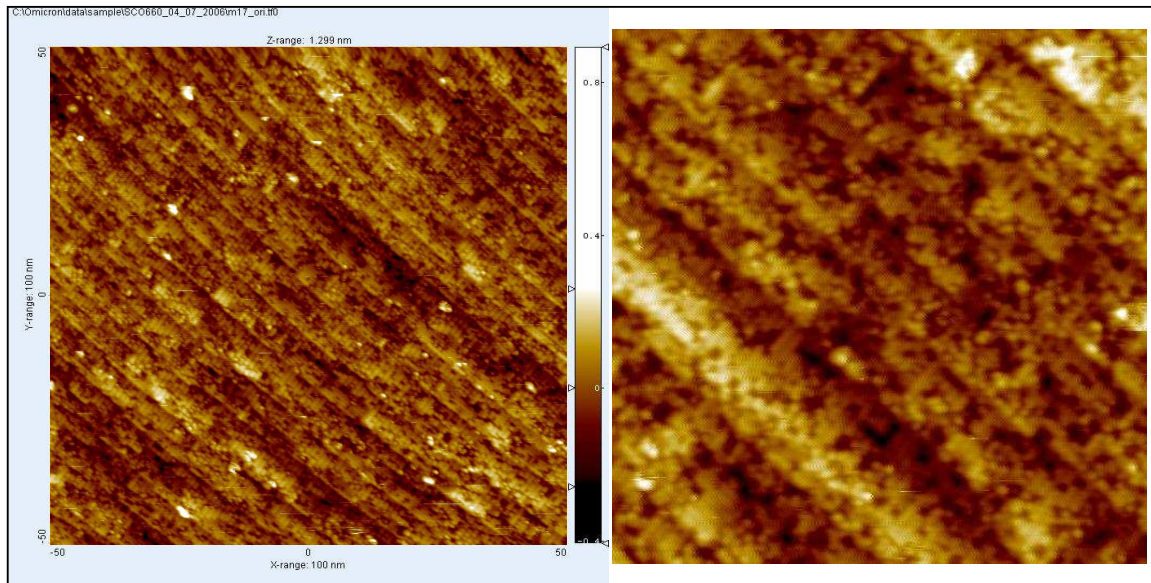


Figure III.1 : A gauche : image STM 100nm x 100nm (-2V ; 0,1nA) d'une surface de silicium (001) désorienté de 2° suivant [110] ayant subi le recuit ex situ sous hydrogène puis une désorption de l'hydrogène à 700°C durant 15min dans la chambre de croissance EJM. A droite : zoom 50x50nm.

D'une façon « globale », la répartition $T_B:T_A$ évaluée à 65%, est légèrement plus faible qu'avant désorption de l'hydrogène (70%), néanmoins, celle-ci est difficile à évaluer compte tenu de l'inhomogénéité du contraste et ne nous permet pas de prendre en compte de façon certaine le type de reconstruction des zones supposées désorbées. Notons également, que dans le même temps, la densité de marches de type S_B a sensiblement augmenté. L'imagerie par STM d'une surface de silicium désorienté de 6° après désorption de l'hydrogène n'a pu être réalisée ; néanmoins nous pouvons nous attendre au même effet et ainsi à une surface rugueuse avec une proportion $T_B:T_A$ toujours de l'ordre de 90%. Voilà ainsi les clichés RHEED d'une surface de silicium désorienté de 6° suivant [110] avant et après désorption de l'hydrogène :

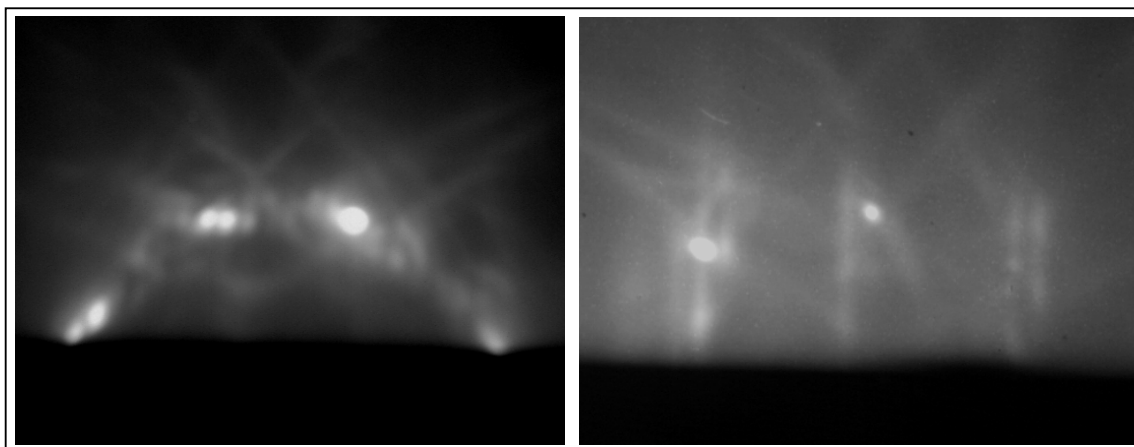


Figure III.2 : Clichés RHEED suivant l'azimuth $[1-10]$ d'un substrat de silicium (001) désorienté de 6° suivant $[110]$ avant (à gauche) et après désorption de l'hydrogène (à droite).

Le premier point est bien sûr la confirmation de la reconstruction $\times 1$ suivant la direction parallèle aux marches confirmant le maintien d'un type de terrasse majoritaire avant et après désorption. Le deuxième point est l'augmentation de la longueur des tiges de diffraction sur l'écran suivant l'azimuth $[1-10]$ après désorption de l'hydrogène. Ce phénomène peut provenir soit d'une évolution de la courbure du substrat, soit d'une augmentation du diamètre des tiges induisant une coïncidence sur une distance plus grande entre la sphère d'Ewald et le réseau réciproque ; cette dernière peut provenir des inhomogénéités en surface relevées précédemment (bords de marches moins nets, inhomogénéité de la contrainte). Il est intéressant de noter que le cliché de diffraction RHEED ne cesse de s'améliorer (disparition du bruit de fond) au cours du recuit, ce qui tend à supposer une cicatrisation de la rugosité de la surface comme le stipulent K.Kato et al [11]. Dans le futur, l'observation par STM de l'évolution de la surface en fonction de la température et du temps de recuit serait un point à aborder afin de voir les effets cumulés des différentes réorganisations de la surface après désorption : « cicatrisation » de la rugosité + ré-arrangement des terrasses. En effet, le risque d'un tel recuit est de détruire l'arrangement des terrasses et la répartition $T_B:T_A$. Si l'on continue l'exploitation de ces deux clichés RHEED, l'espacement des raies parasites permet d'estimer, comme nous l'avons fait dans le chapitre II, la largeur des terrasses autour de 3nm. Si l'on se réfère au tableau II.1, il semblerait donc que la désorption de l'hydrogène préserve malgré tout l'arrangement des terrasses de départ avec des marches de hauteur bi-atomique. Néanmoins, il est important de rester prudent compte tenu de la diminution de l'ordre en surface liée à la désorption locale du silicium.

III.1.2. Influence de la préparation de surface sur la qualité cristalline

Pour confirmer l'effet bénéfique d'un tel procédé, deux couches d'AlN de 250nm, que nous nommerons pour l'occasion T_{AIN_BT} et T_{AIN_H} , et deux échantillons formés d'une hétérostructure $Al_{0.25}Ga_{0.75}N(25nm)/GaN(550nm)$ et d'un double empilement AlN/GaN (A761 et A763) (voir Figure III.5) ont été réalisés : les échantillons T_{AIN_H} et A761 sur un substrat désorienté de 6° suivant [110] après un recuit ex situ sous hydrogène, et les échantillons T_{AIN_BT} et A763 sur un substrat de même désorientation ayant subi un procédé de désoxydation in situ à basse température (soit $950^\circ C$).

Chacune de ces couches a été caractérisée par diffraction des rayons X afin d'évaluer leur qualité cristalline, et ainsi, l'influence du recuit sous hydrogène. L'objectif principal de cette préparation étant l'obtention d'une surface sans cristallite et gardant l'arrangement des terrasses induites par la vicinalité, le premier point à vérifier est l'évolution de la proportion de l'orientation minoritaire. Comme présenté en annexe A, le scan en phi d'une raie asymétrique est l'un des meilleurs moyens pour déterminer la présence des deux orientations cristallines et de les quantifier. Dans notre cas, nous choisissons toujours la raie (10-13) de l'AlN et du GaN en raison de son intensité importante. La figure III.3 compare les spectres obtenus sur ces quatre échantillons.

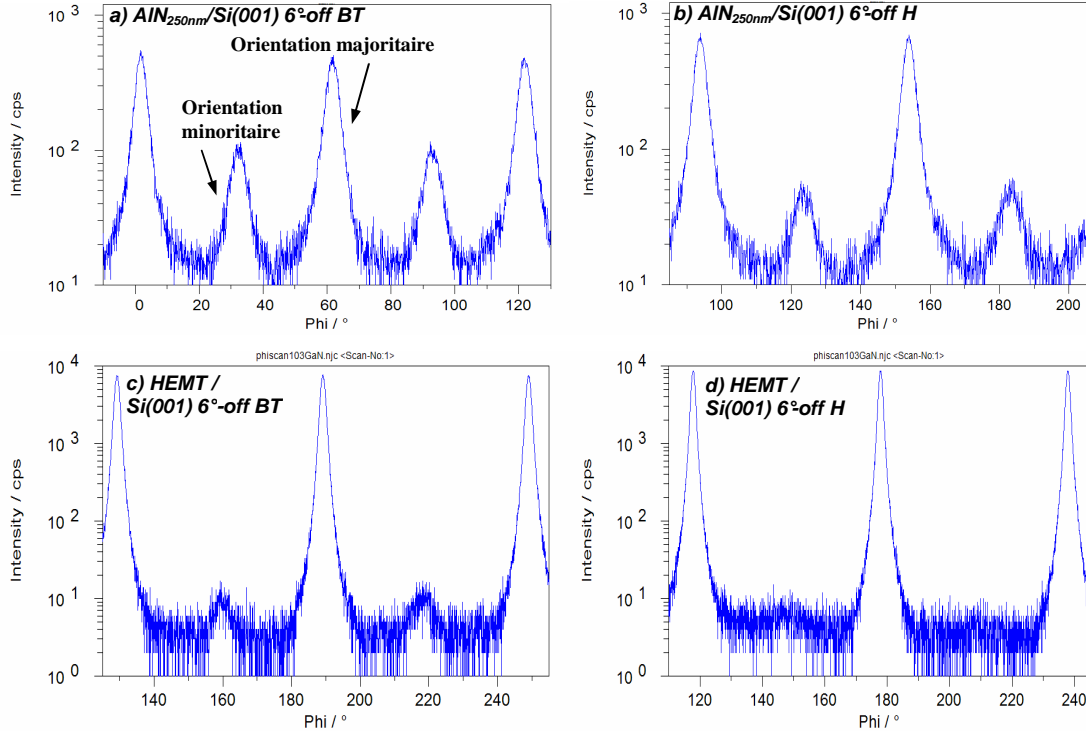


Figure III.3 : Scan en phi de la raie (10-13) de l'AlN_{250nm} des échantillons a) T_{AIN_BT} et b) T_{AIN_H} et du GaN_{550nm} des échantillons c) A763 et d) A761.

Clairement, nous pouvons noter que le recuit sous hydrogène contribue à la diminution de la proportion de l'orientation minoritaire. Celle-ci passe en effet de 21% à 7% pour les couches T_{AIN_BT} et T_{AIN_H} et finalement de 0.32% à une proportion difficilement mesurable pour les couches de GaN déposées sur une structure à deux alternances AlN/GaN. Il est d'ailleurs intéressant de noter la plus faible proportion de l'orientation minoritaire pour les échantillons A761 et A763 comparés aux échantillons T_{AIN_BT} et T_{AIN_H} . Les alternances ainsi que les rapports d'épaisseur totale de la couche sont certainement à l'origine de cette différence et attestent un effet d'annihilation de l'orientation minoritaire avec l'épaisseur. Ce résultat permet donc de confirmer l'importance d'utiliser un tel procédé afin de limiter la présence de l'orientation minoritaire tournée de 90° ($= 30^\circ$). Cet effet peut provenir soit d'un arrangement plus favorable de la surface induit par la disparition des cristallites de SiC et à la stabilisation de marches bi-atomiques, soit à l'état de surface obtenu après désorption de l'hydrogène permettant, par une répartition plus homogène de chaque type de domaine T_A et T_B , une réduction plus rapide du domaine minoritaire dans les premières mono-couches. La totalité des résultats obtenus par diffraction des rayons X pour ces quatre échantillons est répertoriée dans le tableau III.1 suivant :

	LMH (30-32)	% orientation minoritaire	ϵ_{xx} (%)
T_{AIN_H}	2.8°	7	-
T_{AIN_BT}	3.06°	21	-
A761 (H)	1.24°	< 0.01	0.036
A763 (BT)	1.41°	0.32	0.066

Tableau III.1: Récapitulatif des mesures réalisées par diffraction des rayons X sur les deux échantillons A761 et A763.

Au vu de la largeur à mi-hauteur de la raie asymétrique (30-32), la présence de l'orientation minoritaire implique une augmentation du twist moyen de l'orientation majoritaire. Celui-ci passe donc de 1.24° , pour l'échantillon préparé sous hydrogène, à 1.41° pour l'échantillon ayant subi le procédé basse température. Cela s'explique par la réduction de l'orientation minoritaire tout au long de la croissance comme nous le verrons dans la partie III.2.1. En effet, même si une partie des grains désorientés de 30° disparaît avec l'épaississement de la structure, on peut supposer que ce phénomène engendre une augmentation du twist moyen de l'orientation majoritaire lors de la nucléation ou par déformation élastique. Enfin, la contrainte extensive résiduelle est plus importante dans l'échantillon A763 (BT). Nous

verrons, par la suite, que le twist moyen et donc la densité de dislocations dans le GaN final ont un effet notable sur la relaxation de cette contrainte.

Pour contrôler la composition chimique de la surface du substrat de silicium recuit sous hydrogène ou sous vide, des analyses SIMS ont été réalisées sur les deux échantillons A761 et A763 (Figure III.4). En effet, la nature et la quantité d'impuretés en surface du silicium juste avant l'étape de nucléation n'est pas la même pour une surface désoxydée et « gravée » sous hydrogène, puis passivée et réexposée à l'air durant au moins 10min, et pour une surface désoxydée sous vide et présentant des cristallites.

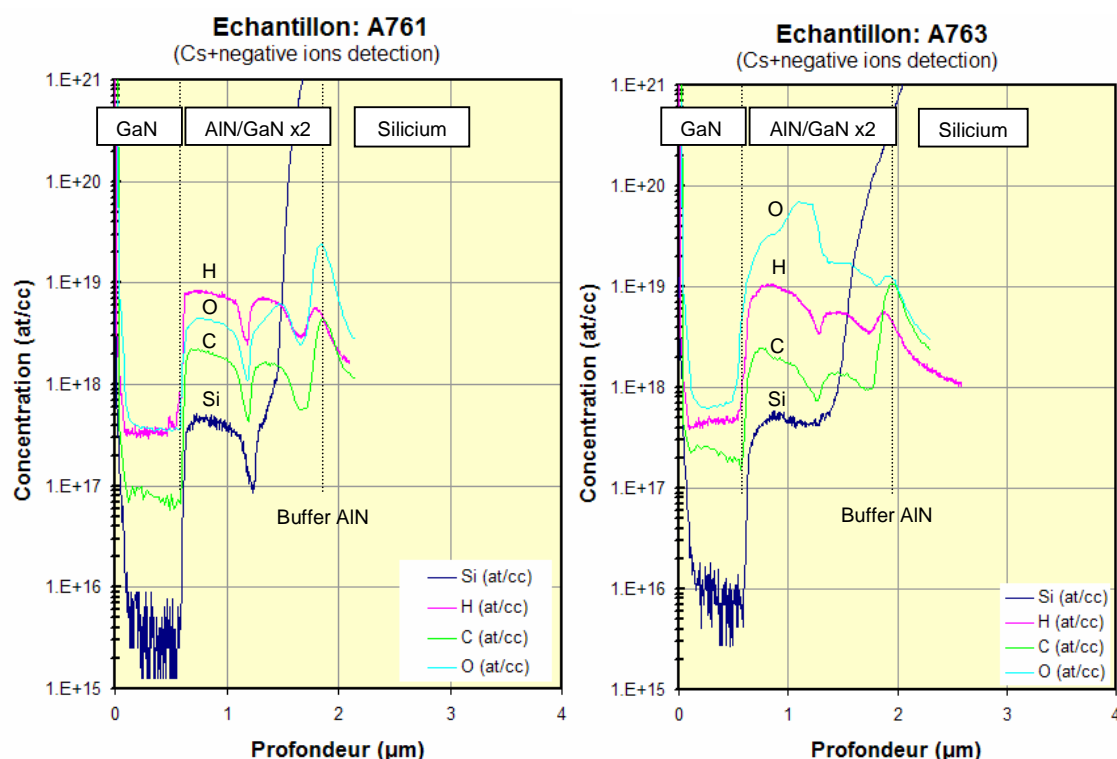


Figure III.4 : Profil SIMS en profondeur des concentrations d'O, H, C et Si des échantillons A761 et A763.

Ainsi, nous constatons des concentrations résiduelles d'oxygène et de carbone plus élevées dans la couche de GaN épitaxiée sur un substrat non préparé sous hydrogène. La gravure par faisceau d'ions devenant rugueuse pour les fortes épaisseurs gravées, l'analyse de l'interface n'est pas assez précise pour espérer comparer de façon rigoureuse les concentrations en impuretés et ainsi conclure sur la contamination de la surface de silicium avant croissance. Par conséquent, nous ne pouvons déterminer l'origine de la variation des concentrations résiduelles en O et C dans la couche finale de GaN, celle-ci peut provenir soit d'une contamination de l'interface, soit d'une contamination lors de la croissance induite par un

mode de croissance légèrement différent (rugosité plus importante liée à la densité de défauts,...les dislocations pouvant se décorer avec des impuretés, une corrélation des densités d'impuretés et densités de dislocations pourraient aussi expliquer cette observation). Néanmoins, dans les deux cas, la cause semble être la préparation de surface.

III.2 Choix de la désorientation du substrat

Comme nous l'avons vu précédemment, le procédé de croissance optimisé utilise un substrat de silicium désorienté de 6° suivant la direction [110]. Il reste tout de même intéressant d'évaluer l'efficacité de ce procédé en fonction de la désorientation du substrat utilisée et donc, indirectement, en fonction de la proportion des deux orientations cristallines possibles: GaN_{SA} et GaN_{SB} . Dans cette partie, nous avons donc étudié l'influence de la désorientation du substrat de silicium (001) sur la croissance, la qualité cristalline, l'état de contrainte, les propriétés optiques, et enfin, les propriétés électriques d'une hétérostructure AlGaIn/GaN . Nous reviendrons sur ce dernier point dans le chapitre V.

Cinq structures HEMT sur 5 substrats désorientés de 0° , 2° , 4° , 5° et 6° suivant la direction [110] ont été réalisées. Celles-ci comportent toutes deux alternances AlN/GaN , une couche épaisse de GaN de 800nm, une barrière AlGaIn ($x_{\text{Al}}=0.25$) de 25nm et un cap de GaN de 1nm.

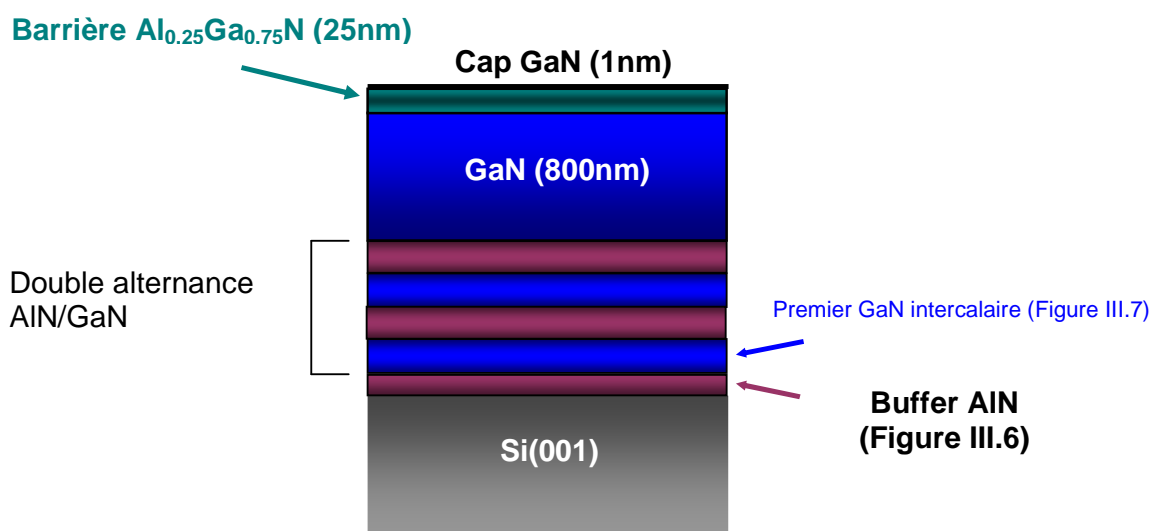
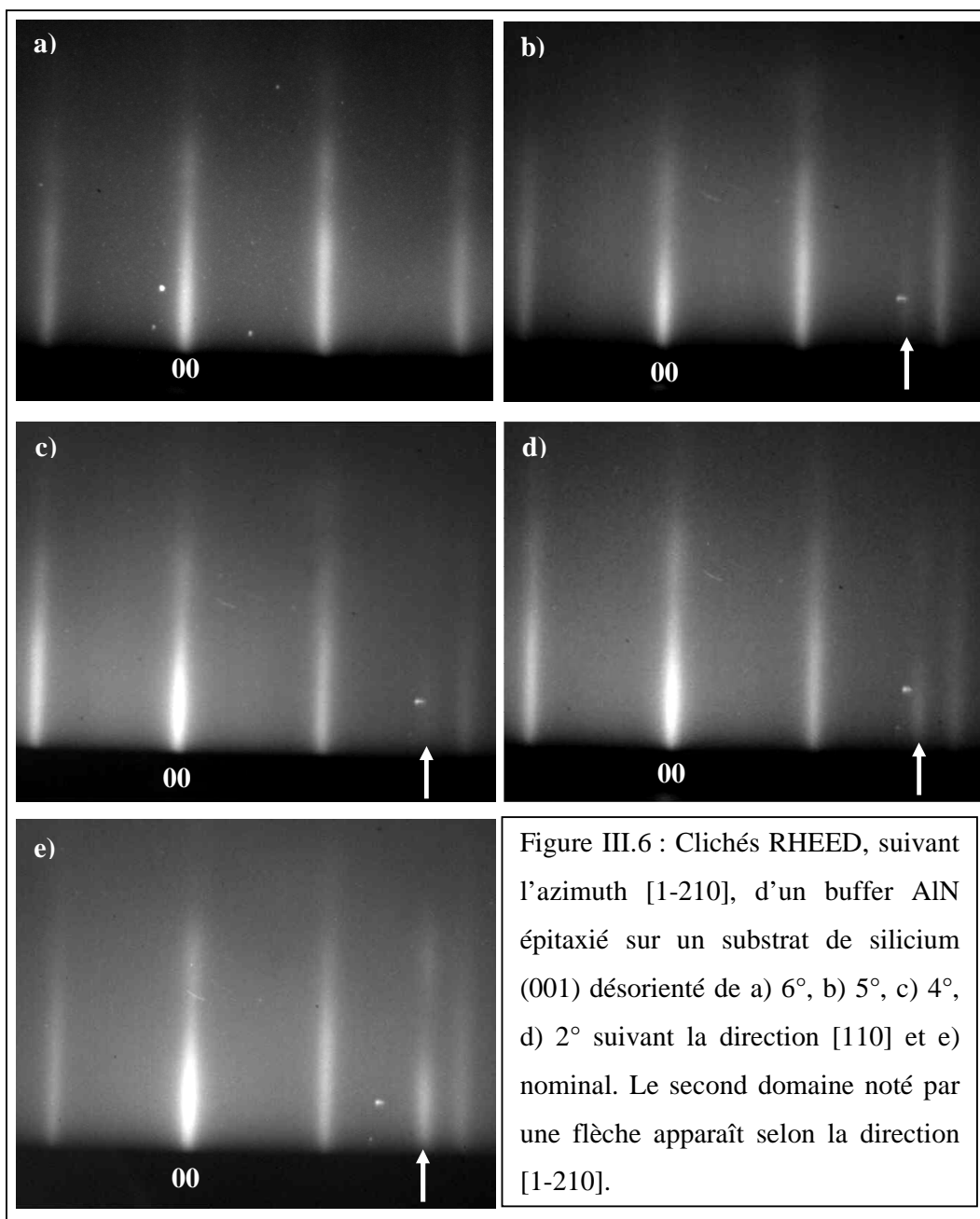


Figure III.5 : Représentation d'une structure HEMT à double alternance AlN/GaN épitaxiée sur $\text{Si}(001)$.

III.2.1. Influence de la désorientation sur le processus de croissance

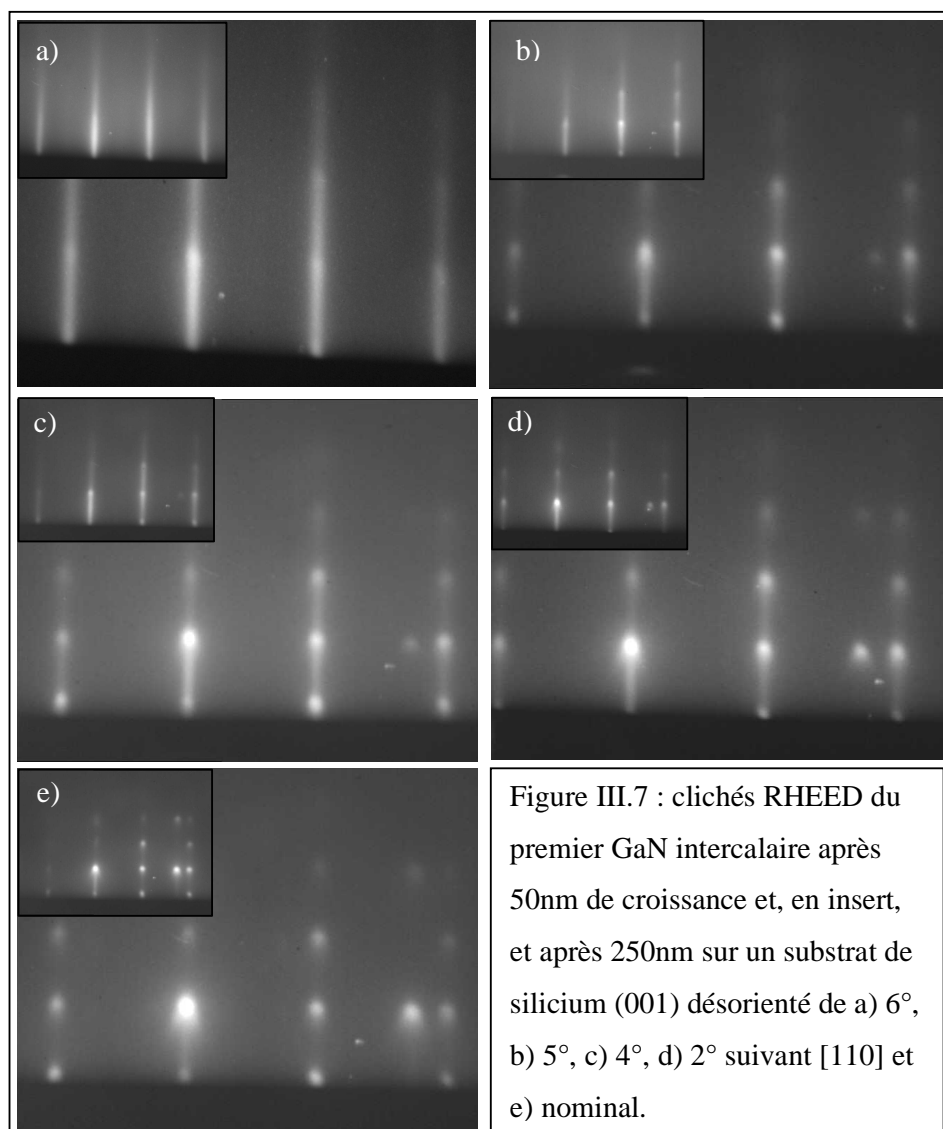
L'effet de la vicinalité du substrat, et ainsi l'augmentation de la répartition $T_B : T_A$ avec la diminution de la désorientation, apparaît directement lors de la croissance du buffer d'AlN. La raie de diffraction de la direction $[1-210]$ de l'orientation minoritaire AlN_{SA} apparaît sur la majorité des clichés RHEED de la surface d'AlN suivant l'azimuth $[1-210]$ de l'orientation



majoritaire AlN_{SB} (Figure III.6). D'autre part, celle-ci s'intensifie lorsque la désorientation diminue pour devenir d'intensité équivalente sur le substrat nominal. Dès cette étape, nous

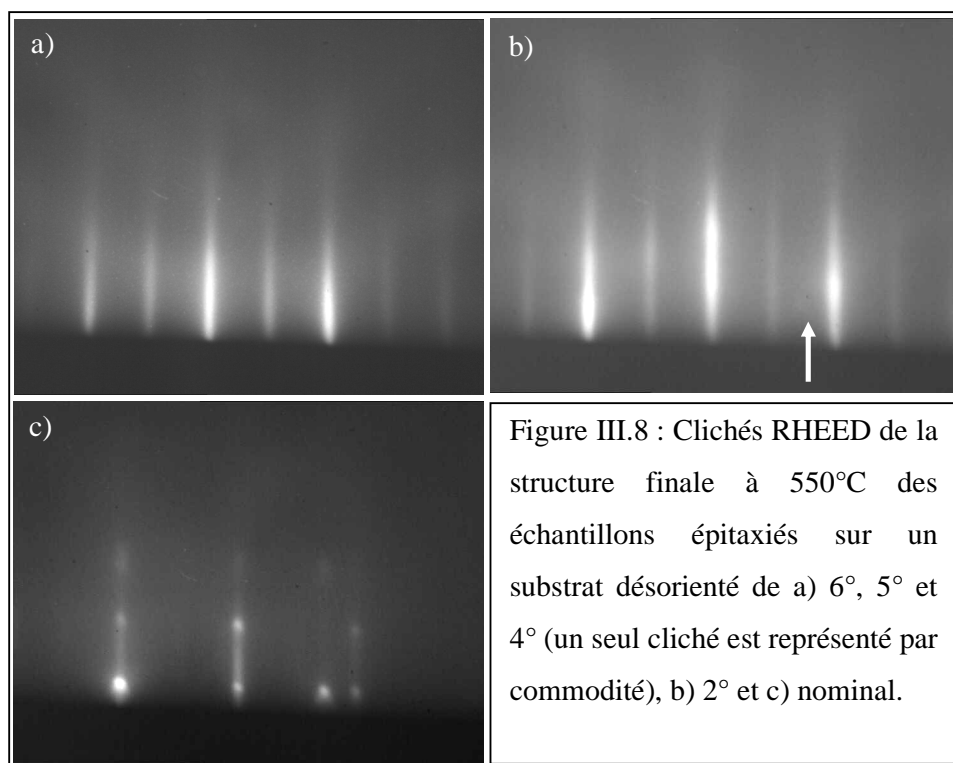
pouvons quantifier la proportion de l'orientation minoritaire et ainsi noter que celle-ci n'est plus visible sur un substrat désorienté de 6° .

La présence de cette seconde orientation est donc le signe de l'existence de parois à forte densité de dislocations accommodant un twist de 30° , comme nous avons pu en émettre l'hypothèse dans les chapitres précédents. Autant cette accommodation n'a pas trop d'influence sur le mode de croissance du buffer AlN qui reste bidimensionnel, autant celle-ci a un effet néfaste sur le mode de croissance du GaN intercalaire que l'on vient épitaxier par la suite (Figure III.7).



Effectivement, la seconde orientation tend à rugosifier la surface. Un phénomène similaire sera évoqué en EPVOM. Le mode de croissance bi-dimensionnel standard observé pour les couches de GaN épitaxiées sur Si(111) est très difficile à obtenir sur Si(001).

Deux points sont à noter: le premier est le mode de croissance tri-dimensionnel des couches de GaN possédant une proportion importante de la seconde orientation et le deuxième est un effet d'élimination de l'orientation minoritaire avec l'épaisseur. Si l'on se fie aux images STM obtenues sur un substrat désorienté de 4° (chapII, figure II.17), et que l'on considère que la proportion d' AlN_{SA} et de GaN_{SA} est au moins égale à celle des terrasses T_A en surface du silicium, 10% de GaN_{SA} suffisent donc à déstabiliser le mode de croissance des 90% de GaN_{SB} . Cet effet est directement lié à la diffusion de surface des espèces, à l'état de contrainte et à la coalescence difficile des domaines désorientés. Enfin, comme nous le disions précédemment, l'orientation minoritaire de GaN tend à disparaître des diagrammes RHEED avec l'épaisseur épitaxiée. Néanmoins, cet effet est principalement notable sur les échantillons désorientés de 4° , 5° et 6° . L'orientation minoritaire non discernable au RHEED dans le buffer AlN apparaît légèrement lors des premiers nanomètres de GaN puis disparaît après dépôt de 50nm pour une désorientation de 6° , et de plus de 250nm pour une désorientation inférieure ou égale à 5° .



Pour conclure, l'utilisation d'un substrat désorienté de 6° a permis de limiter la rugosité de la première couche intercalaire de GaN. L'orientation minoritaire tend à disparaître en épaississant la structure. Ainsi, en surface de la structure finale, elle n'est plus

visible au RHEED sur les échantillons désorientés de 4°, 5° et 6°, elle est très difficilement perceptible sur l'échantillon désorienté de 2° (flèche blanche, figure III.8b) et de même intensité que l'orientation minoritaire sur le substrat nominal. La figure III.8 représente ainsi les clichés RHEED, réalisés à basse température de ces 5 échantillons. La reconstruction 2x2 qui apparaît lors du refroidissement vers 550°C est caractéristique d'une couche de GaN de polarité Gallium. Les clichés de diffraction électronique en faisceau convergent (CBED) confirment bien la polarité Gallium des couches de GaN épitaxiées par EJM sans aucune inversion de domaine (ID).

Finalement, la seconde orientation a donc un effet très néfaste sur le mode de croissance des différentes couches. Nous verrons dans le chapitre suivant que ce phénomène est également présent lors de la croissance de GaN par EPVOM. Sa présence, même faible, induit un mode de croissance tridimensionnel du GaN. Néanmoins, nous avons pu montrer que cet effet n'était pas rédhibitoire et que l'épaississement du GaN permettait d'annihiler l'orientation minoritaire sur les substrats désorientés. Les images MEB de la figure III.9 rendent compte de la morphologie de surface de chaque échantillon. La rugosité cinétique habituelle de l'épitaxie des alliages (Al,Ga)N par EJM ammoniac est présente sur les substrats désorientés de 2°, 4°, 5° et 6° signe d'un mode de croissance bidimensionnel [13]. Au contraire, la morphologie obtenue sur Si(001) nominal est très rugueuse ce qui confirme le cliché RHEED. En regardant en détail la surface de l'échantillon épitaxié sur le substrat désorienté de 2°, on remarque la présence de grains totalement twistés et décorrélés de la « matrice ». Nous pouvons bien sûr relier directement ceux-ci à la seconde orientation. Cette image, en insert de la Figure III.9d, démontre bien la difficulté de coalescence des grains twistés de 30° en EJM. Maintenant, nous pouvons également remarquer l'augmentation de la densité de trous en surface en fonction de la désorientation : celle-ci a été estimée par AFM à 4.10^6cm^{-2} , 2.10^7cm^{-2} , $5.5.10^7 \text{cm}^{-2}$, $1.5.10^8 \text{cm}^{-2}$ pour les désorientations de 6°, 5°, 4°, 2° respectivement. L'origine de ces trous peut être soit reliée directement à des parois de domaines désorientés et à leur difficulté de coalescer, soit à un effet mémoire de la rugosité apparue lors des différents stades de la croissance. Dans tous les cas, cette densité est directement reliée à la proportion de l'orientation minoritaire.

Enfin, les couches finales de 800nm de GaN réalisées sur les substrats de Si(001) désorienté suivant [110] ne sont pas fissurées, contrairement à la couche réalisée sur le substrat nominal qui présente des fissures espacées de 60µm en moyenne.

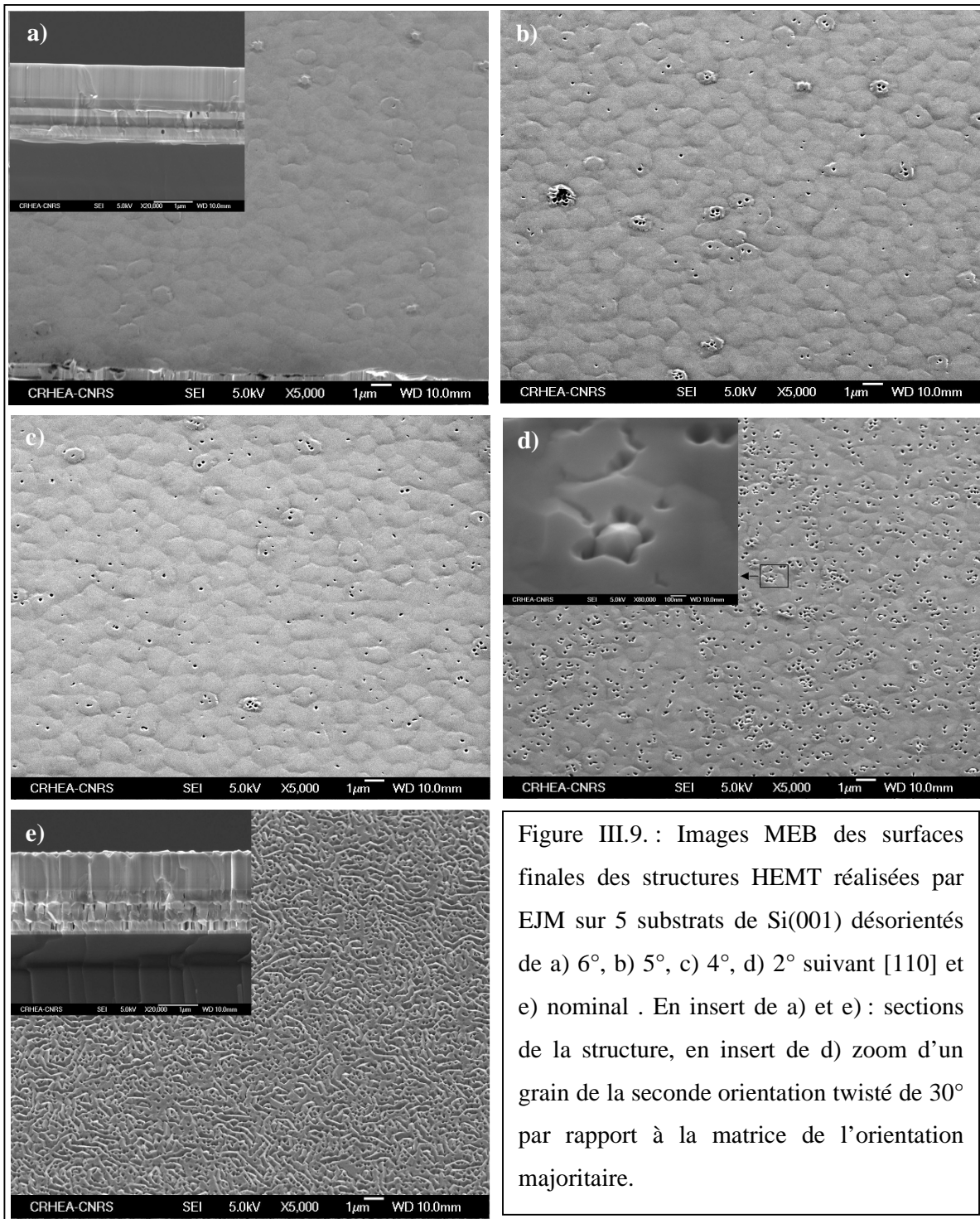


Figure III.9. : Images MEB des surfaces finales des structures HEMT réalisées par EJM sur 5 substrats de Si(001) désorientés de a) 6°, b) 5°, c) 4°, d) 2° suivant [110] et e) nominal . En insert de a) et e) : sections de la structure, en insert de d) zoom d'un grain de la seconde orientation twisté de 30° par rapport à la matrice de l'orientation majoritaire.

III.2.2. Influence de la désorientation sur les caractéristiques structurales du GaN

Dans la partie précédente, nous avons pu relier la valeur de la désorientation du substrat avec la présence de la seconde orientation cristalline dès les premiers stades de la croissance, et observer l'effet que cela induit sur le mode de croissance. Il est intéressant maintenant de quantifier exactement la proportion des deux orientations cristallines et son effet direct sur la qualité cristalline. Nous avons eu ainsi recours à trois techniques habituelles de caractérisation : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique en transmission (MET) et la microscopie à force atomique (MFA).

III.2.2.1 Détermination de la proportion des orientations

GaN_{SA}·GaN_{SB}

La Figure III.10. montre les 5 spectres de diffraction des rayons X, des scans en phi de la raie (10-13) du GaN, obtenus sur chaque échantillon. Nous remarquons ainsi une augmentation des raies de réflexion à 30° correspondant à l'orientation minoritaire lorsque la désorientation diminue. Avec le ratio des intensités intégrées, nous pouvons estimer la proportion de l'orientation minoritaire GaN_{SA} dans la couche totale à 0%, 0.19%, 0.39%, 3.22%, 51.8% pour les substrats désorientés de 6°, 5°, 4°, 2° et nominal respectivement (Figure III.10f). Rappelons que cela ne veut pas dire que tous les grains désorientés émergent en surface de l'échantillon. En effet, ces grains ne sont pas visibles, comme montré précédemment par les analyses de surface telles que le RHEED et le MEB, sur les couches épitaxiées sur Si(001) désorienté de 4°, 5° et 6°. Au vu de ces résultats, le procédé utilisé en EJM permet de diminuer fortement la présence de la seconde orientation dans la structure totale finale. En comparant avec les résultats obtenus dans le chapitre IV suivant, nous pourrions remarquer que le procédé et les conditions de croissance ont également un rôle important dans l'annihilation du domaine minoritaire.

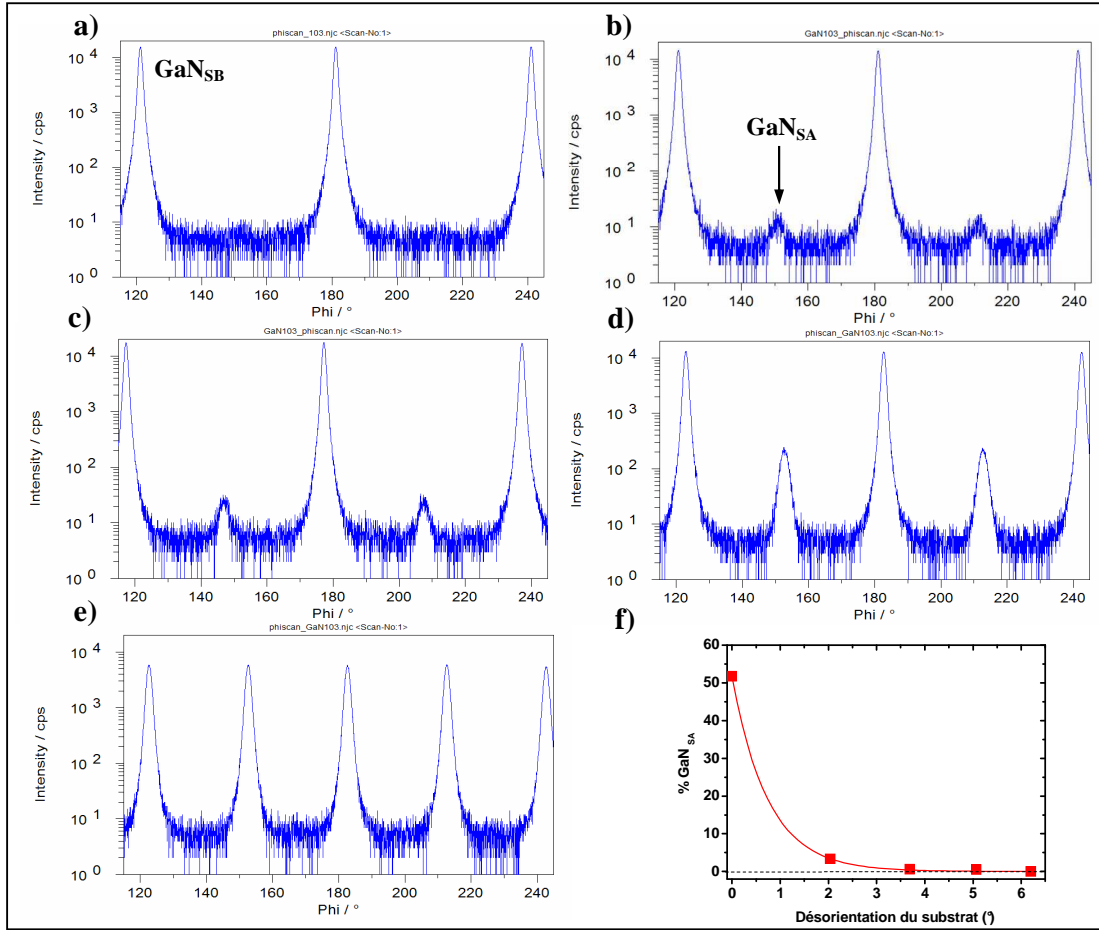


Figure III.10 : Scan en ϕ de la raie asymétrique (10-13) du GaN de 5 structures épitaxiées sur 5 substrats désorientés de a) 6°, b) 5°, c) 4°, d) 2° et e) nominal. La figure f représente l'évolution de la proportion du domaine minoritaire (GaN_{SA}) avec la désorientation du substrat.

III.2.2.2 Relation épitaxiale d'une couche de GaN épitaxiée sur $\text{Si}(001)$ désorienté de 6° suivant $[110]$

Depuis le début de cette partie, nous nommons toujours le domaine majoritaire avec l'indice « SB » et le domaine minoritaire avec l'indice « SA ». Nous avons donc gardé la même dénomination que celle déjà proposée dans le chapitre II. Afin de confirmer cette relation épitaxiale, une figure de pôle des raies (20-25) du GaN et (335) du silicium a été réalisée sur l'échantillon épitaxié sur le substrat désorienté de 6° et pour lequel nous étions sûrs de l'unique présence de l'orientation cristalline « majoritaire » (Figure III.11).

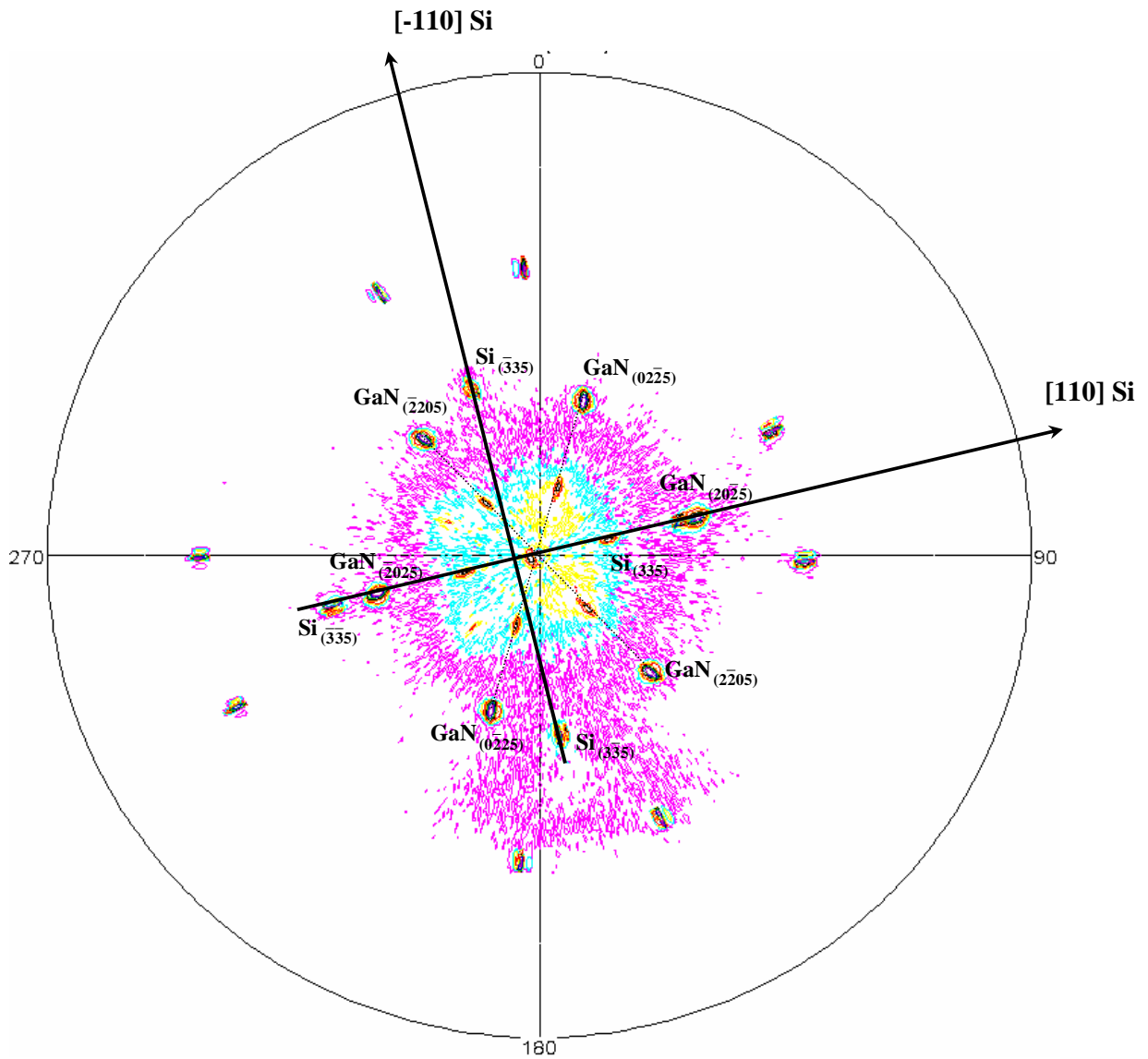


Figure III.11: Figure de pôle (voir Annexe A) réalisée sur les raies (20-25) du GaN et (335) du silicium d'un échantillon épitaxié sur Si(001) désorienté de 6° suivant [110]. L'axe [0001] du GaN est au centre de la figure de pôle.

Tout d'abord, nous remarquons la présence d'une seule orientation cristalline du GaN, puisque seulement 6 réflexions (20-25) sont observées. Ensuite, la direction de désorientation est bien visible puisque les réflexions du silicium ne sont pas centrées sur l'axe (0001) du GaN servant d'axe z de la figure de pôle. Cela nous a donc permis d'indexer les axes de référence de silicium. De ce fait, nous pouvons noter l'alignement des réflexions (335) du silicium et (20-25) du GaN suivant cette même direction de désorientation [110] du silicium

ce qui confirme bien la relation épitaxiale suivante : $\langle 0-110 \rangle \text{GaN} // [110] \text{Si}$ et donc la dénomination « SB » de l'orientation majoritaire.

III.2.2.3. Caractéristiques structurales et densité de dislocations :

Chacun des échantillons a ainsi été caractérisé par diffraction des rayons X. Le tableau III.2 récapitule les largeurs à mi-hauteur obtenues sur les « rocking curve » des raies symétrique (0002) et asymétrique (30-32). Cette dernière mesure, réalisée sur l'orientation majoritaire, nous permet d'estimer la valeur du twist moyen de celle-ci (α_{GaNSB}). Néanmoins le twist moyen de la couche doit prendre également en compte la désorientation de 30° entre les deux orientations (α_{moy}). Pour calculer la rotation moyenne, nous avons assimilé l'orientation GaN_{SA} à des grains désorientés de 30° dans une « matrice » de grains de GaN_{SB} possédant un twist moyen déterminé par la raie asymétrique (30-32) (voir Annexe A). Cette valeur de twist nous permet juste de donner une évaluation de la mosaïcité moyenne de la couche puisque dans cette hypothèse-là nous considérons que chaque grain désorienté émerge en surface ce qui n'est pas le cas.

	LMH (0002)_{GaNSB} (arcsec)	LMH (30-32)_{GaNSB} (arcsec)	% GaN_{SA}	Twist moyen (°)
6° suivant [110]	1371 (0.381°)	3590 (0.977°)	0	0.977
5° suivant [110]	1281 (0.356°)	3762 (1.045°)	0.19	1.100
4° suivant [110]	1260 (0.350°)	3568 (0.991°)	0.39	1.104
2° suivant [110]	1285 (0.357°)	4046 (1.124°)	3.22	2.05
Nominal	1713 (0.476°)	4691 (1.303°)	51.8	30

Tableau III.2: Récapitulatif des valeurs des largeurs à mi-hauteur des rocking curves des réflexions (0002) et (30-32) du GaN des structures HEMT.

L'évolution de la largeur à mi-hauteur des scans en oméga en fonction de la désorientation est représentée sur la figure III.12. La largeur à mi-hauteur de la raie asymétrique (30-32) et ainsi le twist moyen de l'orientation GaN_{SB} ne cesse de diminuer avec la désorientation contrairement à ce qui sera observé dans le chapitre IV suivant lors de la croissance par EPVOM. Remarquons aussi une évolution particulière de la largeur à mi-hauteur de la raie

symétrique (0002) : effectivement, celle-ci possède une valeur minimale pour un substrat désorienté de 4° et non pour 5° ou 6°.

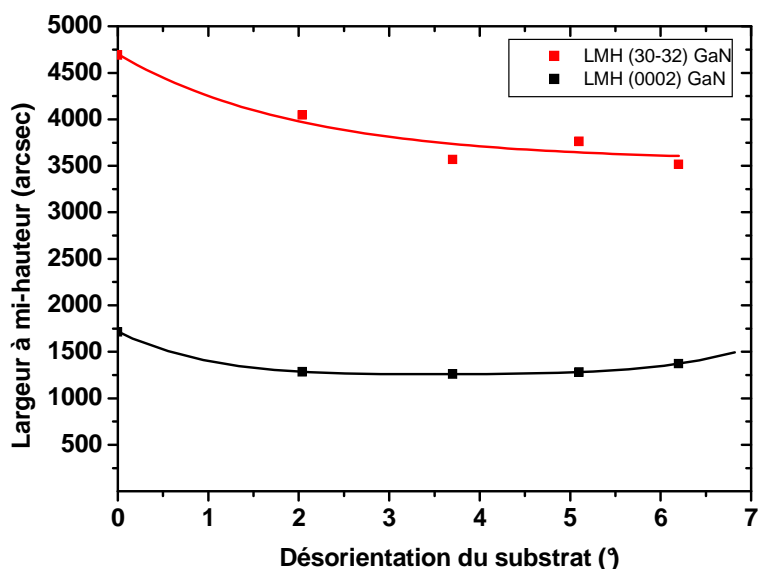


Figure III.12 : Evolution de la largeur à mi-hauteur (LMH) des rocking curves des raies (0002) et (30-32) de couches de GaN de structures HEMT épitaxiées sur Si(001) en fonction de la désorientation.

La variation de la taille moyenne de grain, mesurée par MET et AFM, est également beaucoup plus faible qu'en EPVOM mais suit la même logique puisque celle-ci diminue avec la désorientation en passant de 540nm sur Si(001) désorienté de 2° à 410nm sur Si(001) désorienté de 6°.

Les images AFM ont été réalisées sur des échantillons recuits sous ammoniac à 1050°C durant 10min afin de lisser la rugosité cinétique comme nous pouvons le voir sur la figure suivante [13,14,15] (Figure III.13). Les joints de grains sont délimités par les dislocations traversantes de type a (voir flèches).

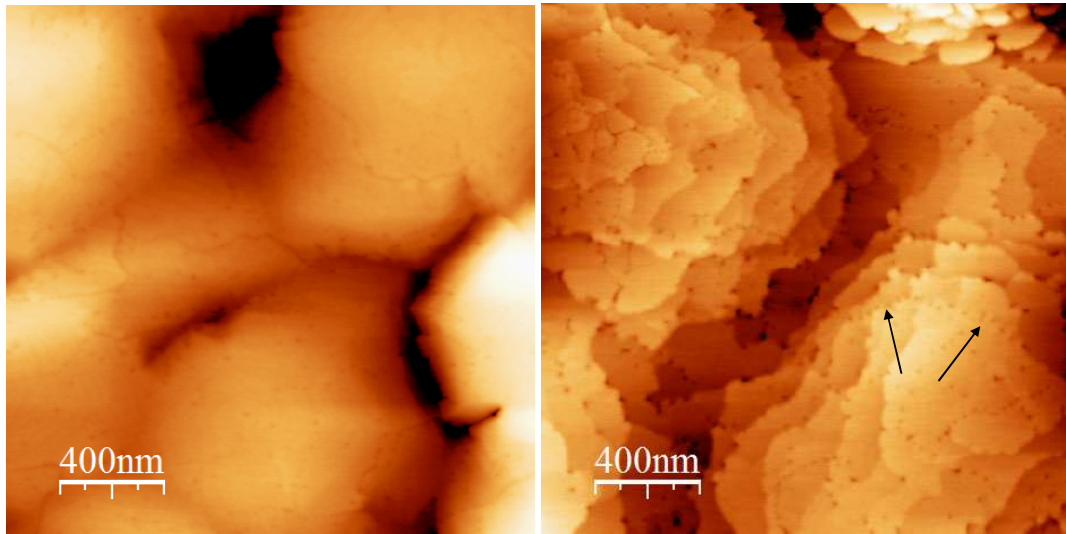


Figure III.13 : Images AFM ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) de la surface d'une structure HEMT épitaxiée sur un substrat désorienté de 6° suivant la direction [110] a) avant recuit (Rugosité rms : 4.4nm / hauteur max : 21nm). et b) après recuit de 10min à 1050°C sous ammoniac (Rugosité rms : 3.5nm / hauteur max : 20nm).

Il semblerait donc que la diminution de la mosaïcité du GaN liée à la disparition du domaine minoritaire soit du même ordre de grandeur que l'effet de l'augmentation de la mosaïcité induite par la diminution de la taille des grains. Ce dernier effet, induit par l'augmentation de la densité de germes d'AlN en surface du silicium avec la désorientation de par des terrasses de plus en plus petites, sera développé dans le chapitre IV. Nous pouvons supposer que cet effet se cumule avec la diminution de la mosaïcité du buffer d'AlN induite par un dépôt plus homogène des premières mono-couches sur des terrasses plus petites. Néanmoins, la variation de la taille des grains est assez faible et est certainement limitée par la technique de croissance EJM elle-même (température plus faible, nucléation plus homogène, croissance latérale plus faible...). Il s'ensuit une compétition, au même ordre, entre l'augmentation du twist moyen de par la diminution de la taille des grains, et la diminution du twist entre grains par la disparition de la seconde orientation. Cela peut expliquer la raison pour laquelle la largeur à mi-hauteur de la raie (30-32) de l'orientation majoritaire reste en fait quasiment constante sur les substrats désorientés de 4° à 6° . Revenons maintenant à l'évaluation de la densité de dislocations. Nous avons suivi la même méthode que celle exposée dans l'annexe A (Tableau III.3). Les dislocations prédominantes dans notre structure étant les dislocations traversantes de type a, et donc celles accommodant le twist de l'orientation majoritaire GaN_{SB} , leur densité doit suivre l'évolution de celui-ci à la variation de la taille de grains près. La rugosité de la

structure épitaxiée sur Si(001) nominal étant trop importante nous n'avons pas pu évaluer la densité de dislocations de façon rigoureuse, néanmoins celle-ci peut-être considérée supérieure à 10^{11} cm^{-2} .

	Twist de GaN_{SB} (α_{moy}) (°)	Taille de grains moyenne (AFM-TEM) (nm)	$\rho_{\text{TD}} (\text{cm}^{-2})$ AFM + DRX	$\rho_{\text{TD}} (\text{cm}^{-2})$ MET
6° suivant [110]	0.977	410	$2.15.10^{10}$	$\sim 2.10^{10}$
5° suivant [110]	1.045	440	$2.15.10^{10}$	$\sim 2.10^{10}$
4° suivant [110]	0.991	540	$1.7.10^{10}$	$\sim 1.4.10^{10}$
2° suivant [110]	1.124	540	$1.9.10^{10}$	$\sim 1.5.10^{10}$
Nominal	30	-	$>10^{11}$	-

Tableau III.3 : Estimation de la densité de dislocations traversantes par microscopie à force atomique et diffraction des rayons X (via le twist de l'orientation majoritaire GaN_{SB} et la taille de grains) et par microscopie électronique en transmission.

Ainsi la diminution de la taille des grains en fonction de la désorientation du substrat induit une densité de dislocations plus importante dans la « matrice » (composée de l'orientation majoritaire GaN_{SB}) malgré la diminution du twist relié à la largeur à mi-hauteur de la raie (30-32). Il s'ensuit une densité de dislocations mesurée par MET de $1,5.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et $2.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ sur Si(001) désorienté de 2° et 6° suivant [110] respectivement*. Ces valeurs ne représentent cependant pas totalement la qualité du GaN épitaxié. En effet ces analyses ne prennent pas en compte les « restes » de l'orientation minoritaire GaN_{SA}. Si l'on se rappelle les images MEB de la figure III.8, certains grains de l'orientation GaN_{SA} sont encore présents en surface du GaN épitaxié sur Si(001) désorienté de 2°. Leur densité rend néanmoins assez faible la probabilité de les observer par MET ou AFM, mais il n'empêche que ces défauts sont présents et délimités par des joints de grains fortement disloqués dans la matrice. Par la méthode décrite en ANNEXE A évaluant la densité de dislocations en considérant la présence de la seconde orientation, nous remarquons cette fois-ci, que le GaN épitaxié sur un substrat désorienté de 2° posséderait effectivement une densité de dislocations traversantes totale de l'ordre de $4.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ contre une moyenne de $2,1.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ sur Si(001) désorienté de 4°, 5° et 6°. En toute rigueur, ces valeurs sont déduites de mesures de diffraction X intégrant

* Nous avons négligé, dans notre cas, la densité de dislocations traversantes de type coin ou mixte puisque leur proportion reste un ordre de grandeur en dessous et relativement constante.

l'épaisseur totale, et ne représentent pas directement la qualité du matériau au niveau de la barrière AlGaIn/GaN soit à 25nm de la surface. On peut supposer, tout de même, que la densité de dislocations traversantes totale soit comprise entre celle de la matrice et cette valeur.

III.2.2.4. Propriétés optiques

Afin d'étudier les propriétés optiques de ces différents échantillons, les spectres de photoluminescence et réflectivité ont été réalisés sur chacun d'entre eux. Un laser Argon doublé en fréquence ($\lambda=244\text{nm}$) a été utilisé pour l'excitation, et les mesures ont été réalisées à 15K. La figure III.14 représente ainsi les 5 spectres de photoluminescence et de réflectivité obtenus sur les 5 échantillons désorientés de 6° , 5° , 4° , 2° et nominal. Les spectres des couches de GaN épitaxiées sur substrats désorientés donnent tous lieu à une émission franche du bord de bande de GaN à 3.454-3.460eV. Cette émission est dominée par l'émission de l'exciton A lié au donneur neutre $I_{2,A}$. Sur ces mêmes couches, le spectre de réflectivité permet de déterminer la position des excitons A, B et C. Dans cette gamme d'énergie, les émissions de A et B sont confondues. Malgré la présence de l'émission du bord de bande sur chaque échantillon, l'émission de photoluminescence évolue avec la désorientation du substrat. D'une manière générale, l'émission des niveaux profonds ne cesse d'augmenter lorsque la désorientation diminue. Signe de la qualité structurale des couches épitaxiées sur les substrats de silicium (001) désorientés de 6° , 5° et 4° , la réplique phonon de l'exciton A (A-LO) est visible à $\sim 89\text{meV}$ en dessous de l'émission de A. On note tout de même que le rapport d'intensité par rapport au fond continu ne cesse de diminuer avec la désorientation ce qui implique que le pic de la réplique est très difficile à discerner pour le substrat désorienté de 4° . Sur ce même substrat, nous observons également une diminution du rapport d'intensité entre le bord de bande I_2 et les DAP à 3.27eV, et l'apparition d'un pic situé à $\sim 3.36\text{eV}$ dont l'origine peut être soit des défauts structuraux, soit des impuretés. En effet, si l'on se rappelle que la proportion du second domaine augmente avec la diminution de désorientation du substrat, ce pic pourrait être attribué à la seconde orientation. L'augmentation des DAP est certainement liée à l'incorporation d'impuretés durant la croissance, soit de par une très légère rugosité de surface, comme observé au RHEED, soit par les défauts. Au vu du spectre du GaN épitaxié sur Si(001) désorienté de 2° , la présence de 3% dans la couche totale de l'orientation minoritaire GaN_{SA} suffit à augmenter la densité des niveaux profonds de façon notable. En

effet, les rapports d'intensité du pic du bord de bande (I_2) et des DAP ou du pic à $\sim 3.36\text{eV}$ passe de 10 à 80 environ sur Si(001) désorienté de 4° à 5 ou 10 sur Si(001) désorienté de 2° .

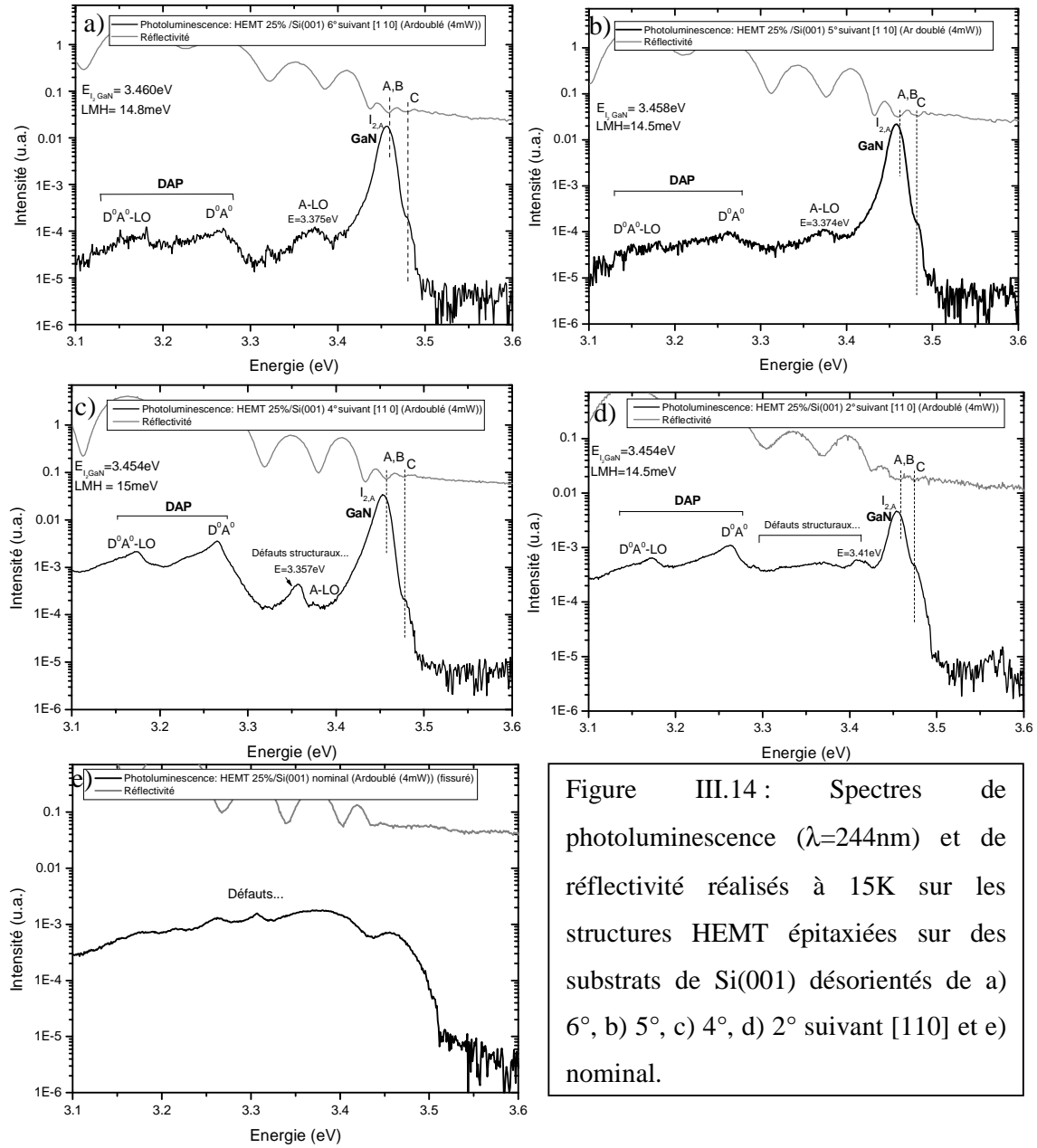


Figure III.14 : Spectres de photoluminescence ($\lambda=244\text{nm}$) et de réflectivité réalisés à 15K sur les structures HEMT épitaxiées sur des substrats de Si(001) désorientés de a) 6° , b) 5° , c) 4° , d) 2° suivant $[110]$ et e) nominal.

Un pic à 3.41eV sort également légèrement, ce qui est significatif de la présence de fautes d'empilements de type basal [16] ou autres défauts [17]. Finalement, le spectre de photoluminescence d'une couche de GaN épitaxiée sur substrat nominal est principalement dominé par les recombinaisons liées aux niveaux profonds. Enfin, la largeur à mi-hauteur mesurée sur les pics des substrats désorientés n'évolue pas énormément et reste de l'ordre de

14-15meV. Cet effet a déjà été rencontré lors d'études précédentes et montre bien que dans cette gamme de densité de dislocations et de contraintes, l'élargissement inhomogène est prépondérant et guidé par la contrainte [18]. Nous le reverrons également dans la partie III.5.3. Au contraire, si l'on regarde la largeur de ce même pic pour une intensité égale à $1/10^{\text{ième}}$ de l'intensité maximale, celle-ci passe de 28meV à 29meV et 33meV sur les substrats désorientés de 6°, 5° et 4° respectivement. Cela est certainement relatif à un dopage résiduel lié au silicium, ou encore à l'oxygène, induit par l'incorporation de composés durant la croissance et s'accroissant avec la rugosité [19]. Finalement, l'émission de photoluminescence du GaN semble beaucoup plus liée aux conditions et mode de croissance qu'à la qualité structurale elle-même.

III.2.2.5. Influence de la désorientation du substrat sur l'état de contrainte

Nous avons donc vu dans les parties précédentes, que la désorientation du substrat contrôlait entre autres le mode de croissance du GaN, la proportion du second domaine, et la densité de dislocations. Or ces deux derniers paramètres, comme nous le verrons dans la partie suivante, ont un rôle direct sur la relaxation des contraintes et ainsi l'état de contrainte résiduelle après refroidissement.

Afin de définir l'état de contrainte final des structures HEMT décrites précédemment, nous avons fait appel à plusieurs techniques produisant chacune une information légèrement différente :

- la diffraction des rayons X : cette technique permet d'estimer l'état de contrainte moyen de l'épaisseur totale de GaN. Les substrats étant désorientés, le pic substrat (002) du silicium n'est pas visible facilement sur un scan en $\theta : 2\theta$ et nous empêche d'avoir une référence en $2\theta : \omega$ et donc de déduire la déformation directement. Les paramètres de maille a et c sont donc déduits de l'analyse des valeurs de 2θ des raies asymétriques (104), (105), (106), (204) et (205). La contrainte est considérée bi-axiale et le coefficient de Poisson de GaN égal à 0.5. Les paramètres de maille du GaN relaxé utilisés sont définis dans le tableau I.1.
- on peut calculer la courbure qui, à partir de la flèche de l'échantillon mesurée au profilomètre, englobe l'état de contrainte de toutes les couches de la

structure sans « discrétisation ». L'intérêt d'une mesure de courbure in situ a déjà été démontré [20]. La contrainte dans le film épitaxié sera compressive ou extensive si la courbure est convexe ($R < 0$) ou concave ($R > 0$). Pour remonter à la valeur de la déformation moyenne de la structure, nous utilisons la relation suivante :

$$\frac{1}{R} \approx \frac{6}{M_{Si} \cdot h_{Si}^2} \cdot \sum M_i \cdot \epsilon_i \cdot h_i$$

Avec $M_{Si} = 180 \text{ GPa}$. Nous assimilerons la structure à une couche unique de GaN compte tenu de la faible différence des différents modules biaxiaux du GaN et de l'AlN ($M_{\text{GaN}} = 478 \text{ GPa}$ et $M_{\text{AlN}} = 470 \text{ GPa}$, voir chap.I.2.1.1). L'épaisseur du substrat et de la structure sont de l'ordre de $200 \mu\text{m}$ et $1.9 \mu\text{m}$ respectivement.

- la photoluminescence : l'intensité transmise diminuant avec l'épaisseur traversée, l'énergie du bord de bande permet de remonter à l'état de contrainte du GaN mais principalement des derniers nanomètres. L'évolution de l'énergie de l'exciton A peut néanmoins nous informer sur l'état de contrainte de la surface (chapitre I. Figure I.6).

Le tableau III.4 et le graphique (Figure III.15) récapitulent ainsi la totalité des mesures réalisées sur les 5 structures HEMT.

	ϵ_{DRX} (%)	Energie E_A (eV)	Courbure (m^{-1}) / ϵ (%)	fissuration
6° suivant [110]	0.05	3.464	0.44 / 0.058	non
5° suivant [110]	0.072	3.462	0.43 / 0.057	non
4° suivant [110]	0.075	3.458	0.54 / 0.07	non
2° suivant [110]	0.10	3.458	0.53 / 0.07	non
Nominal	0.16	-	0.82 / 0.11	oui

Tableau III.4 : Récapitulatif des mesures évaluant l'état de contrainte résiduelle dans le GaN des structures HEMT épitaxiées sur des substrats de silicium désorientés de 6°, 5°, 4°, 2° suivant [110] et nominal.

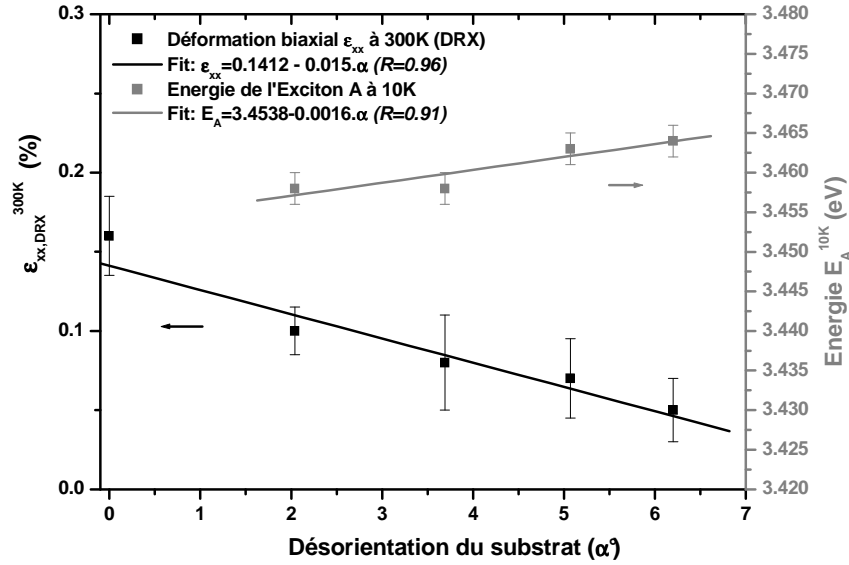


Figure III.15 : Evolution de la déformation obtenue par diffraction des rayons X (à 300K) et évolution de l'énergie de l'exciton A (à 10K) des couches de GaN des structures HEMT en fonction de la désorientation du substrat. On remarque au passage que $dE_A/d\epsilon_{xx} \approx 10\text{eV}$.

Nous observons ainsi une diminution de la contrainte extensive résiduelle en fonction de la désorientation du substrat et la présence de fissures uniquement sur substrat nominal. Dans la partie III.4 suivante nous montrerons que la densité de dislocations traversantes de type \bar{a} joue un rôle primordial dans la relaxation de la contrainte compressive induite par la dernière couche d'AlN. Nous verrons ainsi que plus la densité de dislocations augmente, plus la contrainte compressive du GaN à température de croissance diminue rapidement induisant une plus forte contrainte extensive résiduelle après refroidissement. Dans notre cas, nous observons au contraire une diminution de la contrainte extensive résiduelle alors que la densité de dislocations de la matrice augmente. Ceci peut s'expliquer par l'évolution de la rugosité lors de la croissance. Dans la partie III.4, nous considérons en effet des couches ayant un mode de croissance quasiment identique sur Si(111) et Si(001) désorienté de 5° et 6° . Ici, la rugosité des couches de GaN évolue énormément entre un substrat désorienté de 0° et 6° comme nous avons pu le montrer sur les clichés RHEED et les images MEB précédentes. Or il est bien connu que la rugosité de surface permet de relaxer une partie de la contrainte. Il semblerait ainsi, au vu de ces résultats, que cet effet soit prédominant sur la relaxation induite par les dislocations traversantes. Cela pourrait expliquer, entre autre, pourquoi la couche de GaN épitaxiée sur Si(001) 2° -off possède une contrainte extensive deux fois plus grande que sur Si(001) 6° -off alors que sa densité de dislocations semble plus faible. Bien sûr, nous ne

pouvons négliger également l'effet sur la relaxation de la contrainte des quelques défauts liés à la présence localement de l'orientation minoritaire ou encore de l'évolution de la taille des grains pouvant éventuellement avoir un impact sur la relaxation par formation de boucles de dislocations.

Pour conclure, l'utilisation de substrat désorienté de 5 à 6° suivant la direction [110] semble le meilleur compromis entre qualité cristalline, propriétés optiques, et surtout état de contrainte.

III.3 Influence de l'étape de nucléation

L'étape de nucléation a un rôle primordial dans la qualité finale du matériau épitaxié. Nous avons pu montrer précédemment l'influence de l'état de la surface et de la désorientation du substrat de silicium sur la proportion de l'orientation minoritaire de l'AlN ou du GaN. Dans cette partie, nous allons comparer les deux méthodes de nucléation possibles de l'AlN sur un substrat de silicium : la première se rapproche de celle utilisée et développée par Lebedev et al [3] et consistant en un pré-dépôt à 600°C d'une quantité d'aluminium suffisante pour former une reconstruction de surface 6x4 (Figure III.16) suivi d'une exposition à l'ammoniac ; la seconde consiste en une pré-exposition de la surface à l'ammoniac autour de 600°C suivie du dépôt d'une quantité d'aluminium suffisante pour former une mono-couche d'AlN en surface du silicium.

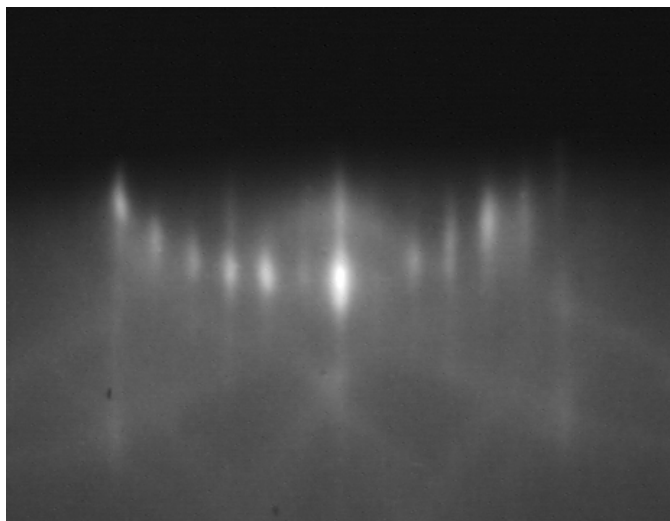


Figure III.16 : reconstruction de surface 6x4 obtenue sur Si(001) nominal après désoxydation sous ultra-vide et dépôt d'une mono-couche d'aluminium à 600°C.

Pour effectuer cette comparaison, deux structures HEMT comportant un cap de GaN de 1nm, une barrière $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}$ de 25nm, l'insertion d'une couche d'AlN de 1nm, une couche tampon de GaN de 800nm et deux alternances AlN/GaN ont été réalisées sur des substrats de silicium (001) désorientés de 6° suivant [110] et ayant subi préalablement une préparation de surface sous hydrogène. Au final, après refroidissement, la structure épitaxiée suite à un pré-dépôt d'aluminium en surface du silicium est fissurée tandis que l'autre non.

III.3.1. Influence de la nucléation sur le procédé de croissance

La figure III.17 représente les clichés RHEED de la surface du buffer AlN, de la première couche de GaN ainsi que de la couche finale sur ces deux structures. L'influence de l'étape de nucléation sur le mode de croissance est donc beaucoup plus faible que l'effet de la désorientation vu précédemment. En effet, dans les deux cas la surface finale possède un mode de croissance bidimensionnel, et nous ne notons qu'une rugosité légèrement plus importante de la première couche de GaN lorsque la nucléation commence par un pré-dépôt d'aluminium. La seconde orientation du GaN n'apparaît pas et ne semble pas cette fois-ci à l'origine de la rugosité.

Finalement, les clichés RHEED de la surface finale de chaque structure sont similaires et représentatifs d'une surface de GaN bidimensionnelle (donc faiblement rugueuse) avec une reconstruction 2x2 caractéristique d'une polarité Ga dans les deux cas.

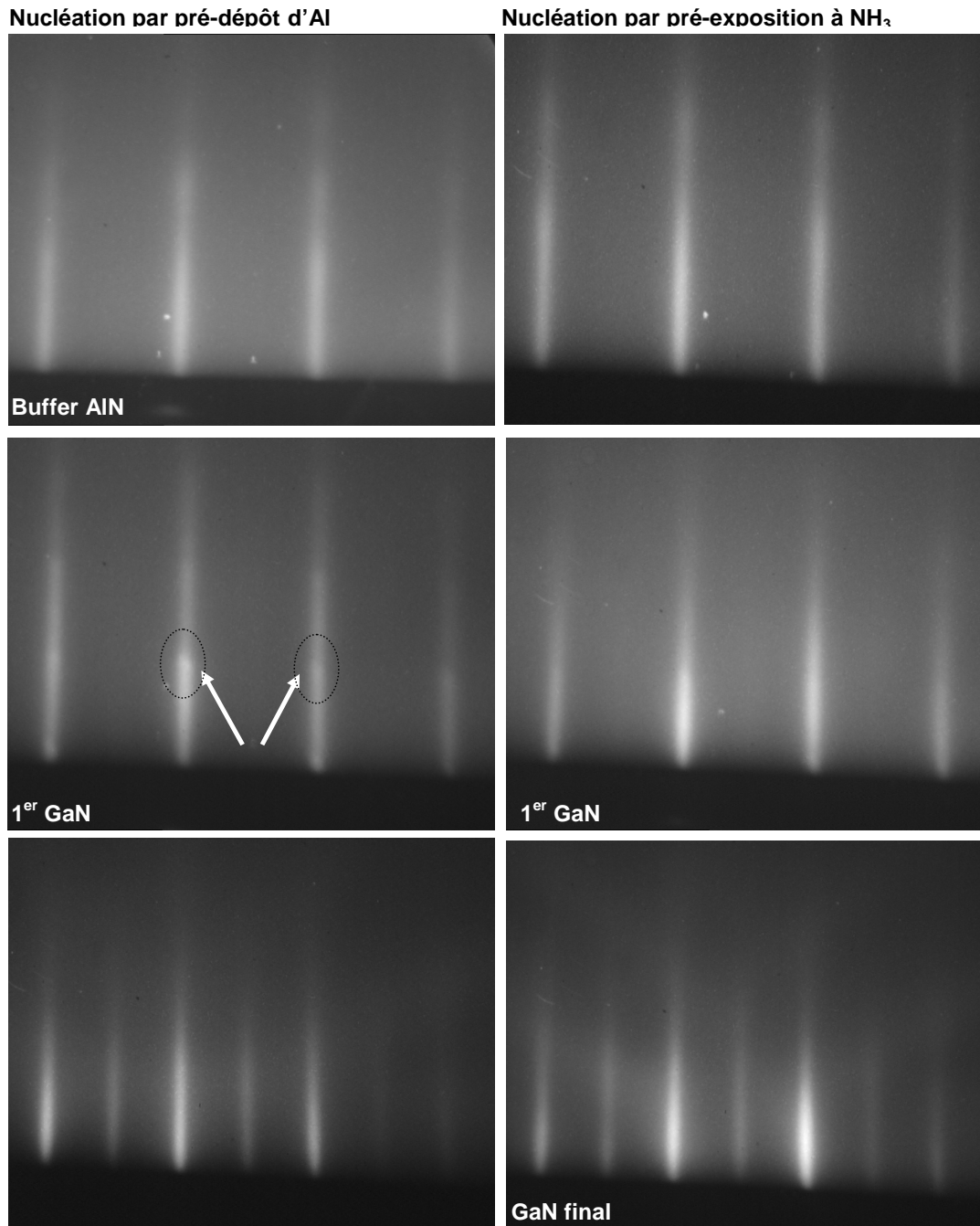


Figure III.17 : Clichés RHEED obtenus à la fin du buffer AlN et du premier GaN et à la fin de deux hétérostructures ayant subi une nucléation soit avec un pré-dépôt d'aluminium, soit avec une pré-exposition à NH₃ à 600°C.

III.3.2. Influence de la nucléation sur les propriétés structurales et optiques

La figure III.18 représentant les scans en phi de la raie (10-13) du GaN atteste que la nucléation n'a aucun impact sur la proportion de la seconde orientation. La faible rugosité observée en surface de la première couche de GaN (entourée par des pointillés figure III.17), suite à un pré-dépôt d'aluminium, ne provient donc pas de là contrairement à ce que nous avons pu noter dans la partie précédente.

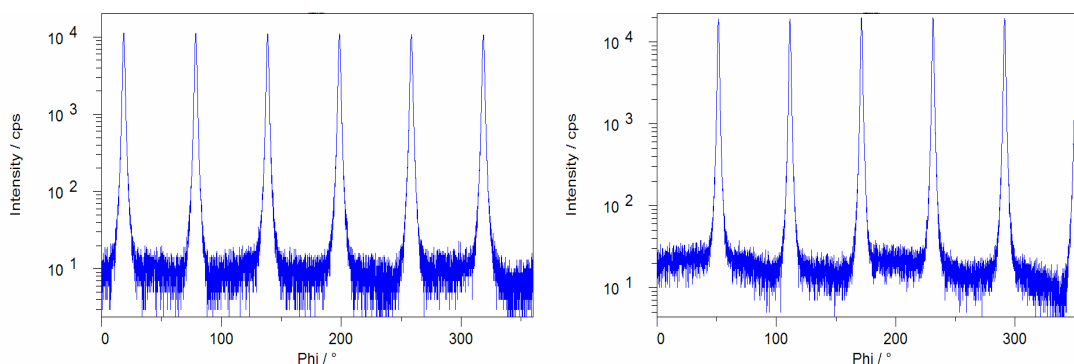


Figure III.18 : Scan en phi de la raie (10-13) du GaN, à gauche après une nucléation par pré-dépôt Al, à droite après une nucléation par une pré-exposition à l'ammoniac.

Les largeurs à mi-hauteur des « rocking curves » des raies (0002) et (30-32) du GaN sont respectivement de 0.439° et 1.395° pour une nucléation par pré-dépôt d'aluminium, et de 0.42° et 1.11° pour une nucléation par pré-exposition à l'ammoniac. La qualité du GaN est donc notablement meilleure dans ce dernier cas. Si l'on s'intéresse maintenant à l'état de contrainte et ainsi à la déformation ϵ_{xx} dans le plan de croissance, déterminée par diffraction des rayons X comme dans la partie III.2, nous évaluons en effet celle-ci à 0.17% et 0.11% dans le même ordre que précédemment. Cette large différence explique la fissuration de l'échantillon obtenu après nucléation par pré-dépôt à l'aluminium. Cela est confirmé par les spectres de photoluminescence réalisés à 12K avec le laser à l'argon doublé. En effet, en figure III.19, nous remarquons bien un décalage vers le rouge d'environ 4meV du bord de bande du GaN sur l'échantillon avec pré-dépôt d'aluminium attestant d'une contrainte extensive plus importante. Il est intéressant de noter que l'évolution de l'état de contrainte de l'AlGaIn est assez surprenante puisqu'elle ne suit pas directement l'état de contrainte de la couche inférieure de GaN. Pour expliquer ce phénomène, il est nécessaire de considérer uniquement l'état de contrainte de chaque couche à température de croissance (T_c). Comme nous le verrons dans la partie suivante, une couche de GaN épitaxiée sur une ou deux

alternances AlN/GaN est soit en compression, soit relaxée à température de croissance. Nous verrons également que cet état de contrainte dépend directement de la densité de dislocations. L'AlGaN épitaxié en extension sur GaN sera d'autant plus vite relaxé que la différence de paramètre de maille avec le GaN est importante. De ce fait, une fine couche d'AlGaN épitaxiée sur une couche de GaN en compression sera susceptible d'être moins relaxée à température de croissance qu'une fine couche d'AlGaN épitaxiée sur une couche de GaN quasi relaxée donc faiblement en compression. Cette démonstration semble expliquer le décalage (par rapport au GaN) vers les hautes énergies de 5meV du bord de bande de l'AlGaN épitaxié sur l'échantillon ayant subi un pré-dépôt d'aluminium. Ce développement suppose bien entendu que le pic autour de 3.88eV est effectivement relatif à l'émission du bord de bande de l'AlGaN (ref chap V.3.3) et que la concentration de l'AlGaN est effectivement la même sur les deux échantillons.

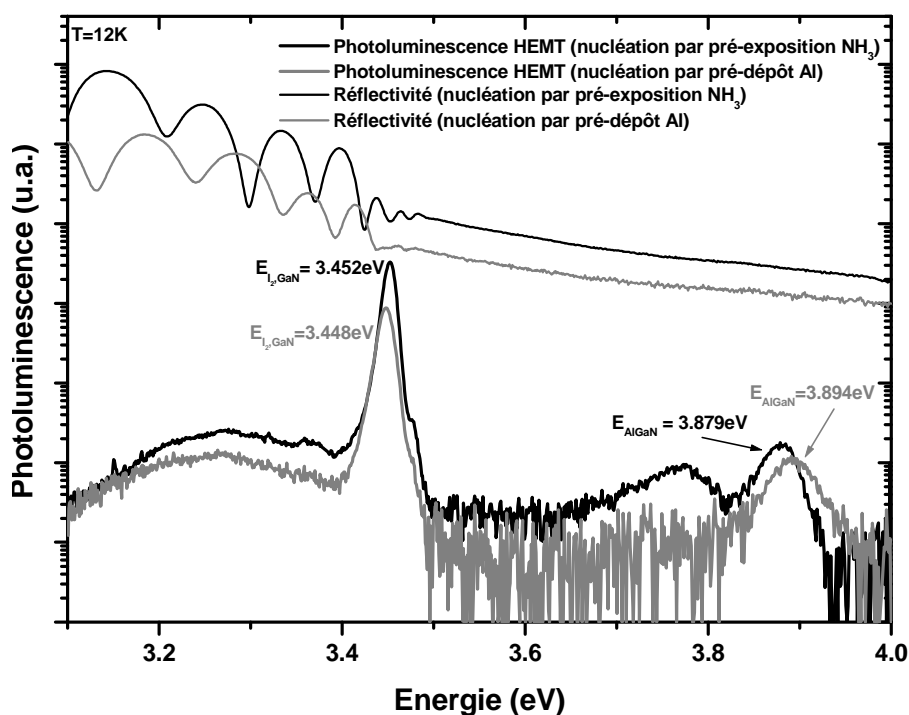


Figure III.19 : Spectres de photoluminescence et de réflectivité, à 12K, de deux structures AlGaN / GaN épitaxiées sur Si(001) désorienté de 6° suivant [110] et ayant subi lors de la nucléation à 600°C soit un pré-dépôt d'Aluminium, soit une pré-exposition d'ammoniac (laser Ar doublé, $\lambda=244\text{nm}$).

D'après ces dernières remarques, la fissuration apparaissant au refroidissement sur la structure épitaxiée à la suite d'une nucléation débutant par le pré-dépôt d'une couche d'aluminium à 600°C proviendrait d'une relaxation prématurée de la couche finale de GaN

certainement induite par une densité de dislocations traversantes plus importante comme l'atteste la largeur à mi-hauteur de la raie (30-32). Cette théorie sera expliquée dans la partie suivant.

Pour conclure, la nucléation par pré-exposition de la surface de silicium à l'ammoniac à 600°C est préférable et permet l'obtention d'une meilleure qualité cristalline, et ainsi, d'empêcher la fissuration de la structure finale lors du refroidissement. Néanmoins, cette étape n'a aucune influence sur la proportion de la seconde orientation. L'image suivante obtenue par microscopie électronique en transmission en haute résolution confirme la qualité de l'interface AlN/Si après ce type de nucléation (Figure 20).

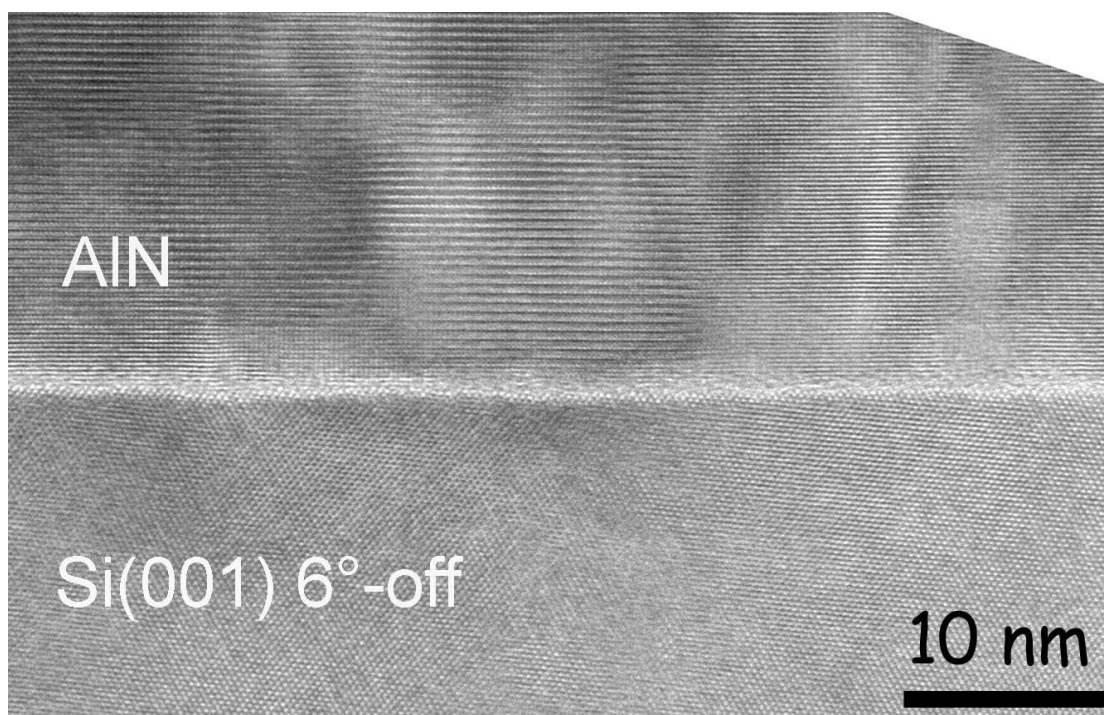


Figure 20 : Image en section réalisée par microscopie électronique en transmission haute résolution de l'interface AlN/Si(001) 6°-off après une nucléation par pré-exposition à l'ammoniac.

III.4 Utilisation des alternances AlN/GaN

Dans les parties précédentes, nous avons pu montrer l'importance des étapes de préparation de surface et de nucléation, ainsi que l'intérêt d'utiliser un substrat désorienté de 6° suivant la direction [110] du silicium. Maintenant, nous allons nous attarder sur la structure elle-même et ainsi sur l'influence des alternances AlN/GaN. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I, l'un des principaux paramètres limitant la réalisation de dispositifs sur le substrat de silicium est la forte différence des coefficients d'expansion thermique entre le GaN ($\alpha_{th} = 5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et le silicium ($\alpha_{th} = 2.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) générant une forte contrainte extensive et une déformation bi-axiale de l'ordre de 0.2% au refroidissement de l'échantillon. Cette contrainte résiduelle se manifeste à température ambiante par une courbure concave de l'échantillon et par la formation de fissures dans la couche épitaxiée. La fissuration permet de relaxer en partie la contrainte élastique extensive accumulée lors du refroidissement. Cet effet local suffit à diminuer l'énergie élastique totale, néanmoins, une partie de la couche reste suffisamment en extension pour imposer une courbure.

Afin de limiter ces deux effets, une technique optimisée depuis 1999 au CRHEA, puis brevetée par la suite [4], a permis l'obtention de couches de GaN non fissurées jusqu'à $2\text{-}3\mu\text{m}$ sur silicium (111) avec des flèches $< 30\mu\text{m}$ pour des substrats de 50 mm de diamètre [1,4]. Celle-ci est basée sur la mise en compression de la couche épaisse de GaN à température de croissance afin de compenser la contrainte extensive apparaissant lors du refroidissement. Pour ce faire, une alternance $\text{AlN}_{250\text{nm}}/\text{GaN}_{250\text{nm}}$ est insérée à la suite du buffer d'AlN. La couche finale de GaN est ainsi déposée sur une couche d'AlN relaxée, possédant un paramètre de maille a_{AlN} d'environ 3.112\AA , inférieur de 2.4% au paramètre de maille a_{GaN} du GaN. Il en résulte une mise en compression lors de la croissance du GaN sur l'AlN ; néanmoins, le paramètre de maille du GaN tend à revenir à son paramètre de maille relaxé et ainsi un gradient de contrainte est présent dans la couche de GaN. Cet effet a pu être clairement identifié par F. Natali en mesurant in situ par RHEED l'évolution du paramètre de maille du GaN lors de l'épaississement. La figure III.21, comparant l'état de contrainte déterminé par RHEED durant la croissance à 1073K et par photoluminescence à 10K, permet de visualiser la mise en compression, le gradient de contrainte et enfin l'effet de la contrainte thermique imposée par le substrat lors du refroidissement.

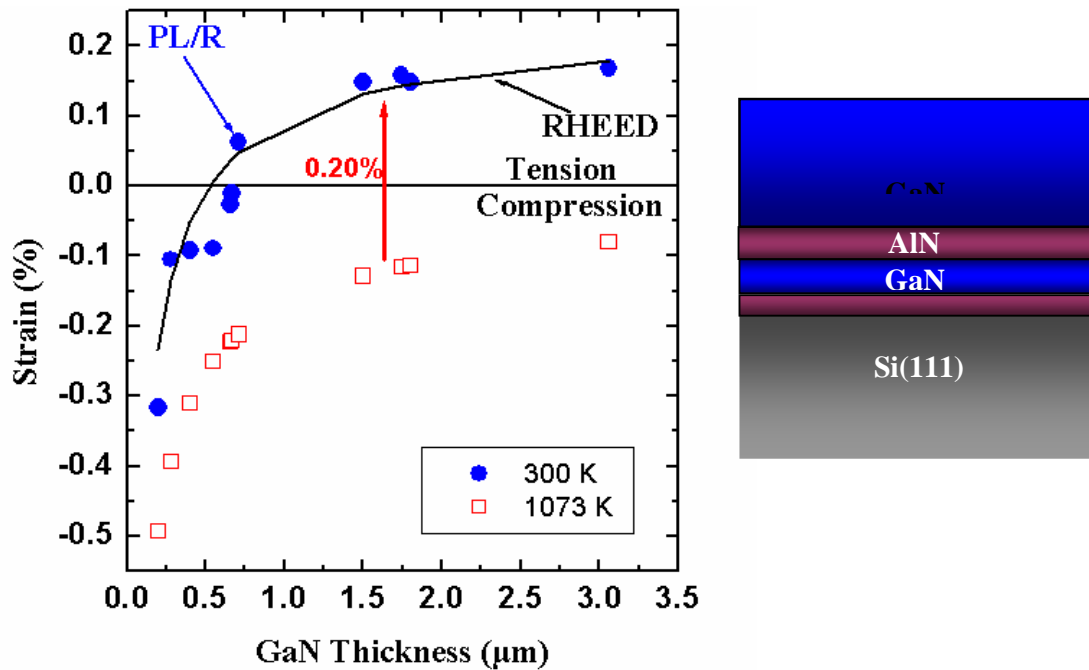


Figure III.21 : A gauche : Evolution de la déformation dans le plan (%) à la température de croissance (symboles carrés) et à température ambiante (symboles ronds) d'une couche de GaN en fonction de son épaisseur. Ces données sont respectivement calculées à partir de la variation du paramètre de maille mesuré in situ au RHEED à la température de croissance (1073K) et déduites d'expériences de réflectivité (R) et de Photoluminescence (PL) à 10K. La ligne correspond à la variation de la déformation à température ambiante calculée en ajoutant une déformation de 0,20% en tension due au refroidissement post-croissance (Thèse de doctorat de F. Natali (2003) sur Si(111)). A droite : structure de la couche.

Tout d'abord, cette étude confirme bien l'hypothèse déjà soumise définissant l'émission des excitons I_2 , A et C comme provenant principalement de la surface et de la quantité de matériau possédant le même état de contrainte puisque le gradient est bel et bien observé. Enfin, nous remarquons que sur cette structure, la surface de la couche de GaN n'est en extension à température ambiante que pour une épaisseur supérieure à 600nm. L'énergie élastique extensive totale de la structure, de par cette partie en compression, est donc plus faible ce qui permet d'éviter la fissuration. D'une façon générale et rapide, plus l'épaisseur de GaN en compression pour une même épaisseur totale sera grande, moins la structure aura tendance à fissurer. Cela revient à dire que, moins la couche de GaN finale relaxe, moins la structure totale aura tendance à fissurer. Par conséquent, la vitesse de relaxation du désaccord

de paramètre de maille de GaN, à température de croissance, semble être un facteur déterminant pour l'efficacité de cet empilement.

Dans le chapitre I, nous avons répertorié les différents moyens de relaxer une contrainte. Nous avons vu que dans le cas d'une croissance parfaitement bidimensionnelle et une contrainte liée exclusivement à une différence de paramètre de maille, la relaxation s'opère principalement, dans les matériaux cubiques, par l'introduction, via des plans de glissements inclinés, de dislocations coins et mixtes de type a dans le plan de croissance, et généralement, à l'interface des deux matériaux, au-delà d'une épaisseur critique h_c . Une fois cette épaisseur dépassée, la génération progressive des dislocations, cumulée à l'effet de la relaxation élastique, implique un gradient de déformation dans la couche finale. Dans le cas des nitrures d'éléments III, la génération des dislocations à l'interface est beaucoup plus difficile, leur introduction ne pouvant se faire par des plans de glissement. Néanmoins au vu de la cinétique de relaxation de la figure III.21, il semble clair que dans le cas présenté ici, la relaxation de la contrainte compressive dans le GaN n'est pas exclusivement élastique. La compréhension de cette étape est une des clefs de cette partie.

Au début de notre étude concernant la croissance de structures à base de GaN sur silicium orienté (001) par EJM, notre première ligne de conduite a été de réutiliser cette technique optimisée précédemment sur Si(111), et de venir insérer une unique alternance AlN/GaN. Néanmoins, en plus des difficultés nouvelles propres à la croissance et explicitées auparavant, (on citera, entre autres, la difficulté d'obtenir un mode de croissance bi-dimensionnel), nous nous sommes aperçus qu'il était impossible d'obtenir une structure AlGaIn/GaN non fissurée pour une épaisseur du buffer de GaN supérieure à 500nm. L'épaisseur du buffer de GaN est importante, d'une part, pour diminuer la densité de dislocations traversantes néfastes à la mobilité des porteurs comme nous le verrons dans le chapitre V, et d'autre part, pour espérer éviter tout effet de l'interface entre le buffer de GaN et la couche intercalaire d'AlN dans nos dispositifs HEMTs. Il a ainsi été nécessaire d'optimiser la structure afin d'épaissir le GaN final sans fissuration. Pour ce faire, nous avons donc décidé de multiplier le nombre d'alternances AlN/GaN. Cette partie doit permettre de montrer et de comprendre l'influence de ces alternances sur l'état de contrainte final de la structure et la densité de dislocations traversantes. Nous verrons ainsi que ces deux caractéristiques sont intimement liées. Dans un premier temps, nous montrerons que la multiplication des alternances AlN/GaN permet de diminuer la densité de dislocations traversantes de façon notable et d'obtenir des couches finales sans fissures avec une contrainte résiduelle extensive plus faible. Dans un second temps, nous tenterons d'expliquer ce phénomène.

III.4.1. Mise en avant des effets des alternances AlN/GaN

III.4.1.1. Limitation de l'utilisation d'une seule alternance AlN/GaN sur Si(001)

Avant tout, il est intéressant de mettre en avant les différences observées sur deux structures AlGaIn/GaN identiques épitaxiées sur Si(111) (échantillon A760) et Si(001) 5-6°-off (échantillon A685) possédant l'empilement standard optimisé avant le début de cette thèse, c'est-à-dire ne comportant qu'une seule alternance AlN/GaN. Le buffer de GaN possède une épaisseur de 550nm et la barrière AlGaIn de 25nm de composition x_{Al} de 23%. Les deux structures ne sont pas fissurées, néanmoins l'apparition de quelques fissures sur le bord de la couche épitaxiée sur Si(001) laisse pressentir qu'il n'aurait pas fallu épaissir davantage le buffer de GaN sous peine d'étendre celles-ci à la plaque entière.

Le tableau III.5 suivant récapitule les caractéristiques structurales déterminées sur ces deux échantillons :

	LMH GaN (0002) (arcsec)	LMH GaN (30-32) (arcsec)	TD densité (cm ⁻²)
A685 - Si(001) 5-6°	1476 (0.41°)	6300 (1.75°)	4.10¹⁰
A760 - Si(111)	1080 (0.3°)	2880 (0.8°)	1.10¹⁰

Tableau III.5 : Récapitulatif des propriétés structurales de structures AlGaIn/GaN_{550nm} épitaxiées sur Si(111) (A760) et Si(001) (A685) sur une alternance AlN/GaN.

Comme nous pouvons nous y attendre, la qualité structurale obtenue sur Si(001) est bien moindre que celle obtenue sur Si(111) ; il en résulte un rapport de 4 sur la densité de dislocations traversantes évaluée par MET. Si l'on compare maintenant l'état de contrainte de ces deux couches, la différence est toute aussi notable. Les spectres de photoluminescence de la figure III.22 confirment la forte contrainte extensive résiduelle dans la structure épitaxiée sur Si(001). En effet, outre les caractéristiques optiques différentes telles que l'intensité ou la largeur à mi-hauteur du pic du bord de bande dominé par l'émission de l'exciton I_2 , l'énergie de l'exciton A, que l'on peut considérer comme étant de l'ordre de $E_{I_2} + 5-6\text{meV}$, est estimée à 3.454eV sur Si(001) et 3.468eV sur Si(111). Cela veut donc dire que la couche de GaN épitaxiée sur Si(001) possède une plus forte contrainte extensive résiduelle. La position du pic de lié à l'AlGaIn suit la même évolution que dans la partie III.3.2 (figure III.19). Les mesures de courbure réalisées sur ces deux échantillons viennent confirmer cet effet, la courbure étant

évaluée à 0.13 m^{-1} et 0.42 m^{-1} sur Si(111) et Si(001). Si l'on considère que le mode de croissance était bien 2D au RHEED dans les deux cas, le seul paramètre apparaissant différent entre ces deux échantillons est la densité de dislocations traversantes de type a.

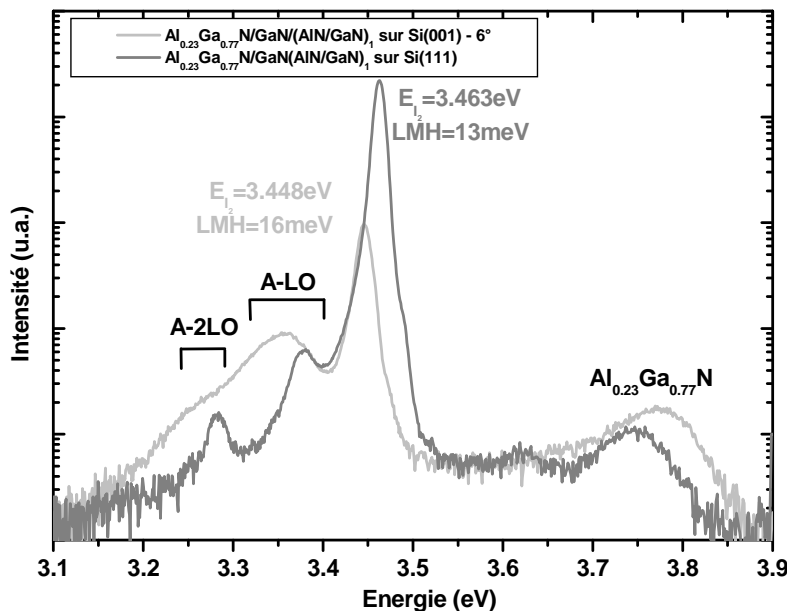


Figure III.22 : Spectres de photoluminescence réalisés à 12K d'une hétérostructure AlGaIn/GaN(550nm) sur substrat de silicium orienté (111) et (001) 5-6° - off.

Il semble donc plausible qu'une relation directe existe entre ces deux caractéristiques. Plus la densité de dislocations traversantes augmente plus la structure sera en extension à température ambiante. Deux hypothèses expliquant ce phénomène peuvent être émises. Soit il existe une contrainte extensive intrinsèque supplémentaire, déjà présente à température de croissance et reliée à la taille des grains et au twist moyen ; il a déjà été montré effectivement que la présence de grains de petite taille faiblement twistés pouvait engendrer une contrainte extensive [21,22,23,24]. Soit la relaxation de la contrainte compressive du buffer de GaN épitaxié sur la couche d'AlN est plus rapide. Cette dernière supposition peut a priori paraître surprenante puisque dans un mode de croissance bidimensionnel et sans fissuration, la relaxation de la contrainte ne peut se faire que par les dislocations coins ou mixtes présentant une composante dans le plan de croissance, et non par les dislocations traversantes (de type a).

Pour conclure, lorsque l'on regarde ce résultat, malgré l'obtention d'une structure AlGaIn/GaN non fissurée sur un substrat de silicium orienté (001), l'efficacité d'un seul empilement AlN/GaN semble être limitée. La mise en compression du buffer de GaN sur la

couche d'AlN n'est pas suffisante pour espérer épaissir davantage le matériau sur Si(001) sans fissuration et ainsi réduire la densité de dislocations traversantes.

III.4.1.2. Influence de la multiplication du nombre d'alternances

AlN/GaN

De nombreuses études ont déjà montré l'influence de l'insertion de couches intercalaires dans la structure sur la quantité de défauts, en particulier les dislocations traversantes, et sur l'état de contrainte. On peut citer l'utilisation de super-réseaux AlN/GaN [25], ou encore de fines couches d'AlN ou de GaN [26,27]. Si l'on revient à la première méthode, E. Feltin et al ont mis en évidence que la multiplication du nombre de super-réseaux, lors d'une croissance EPVOM de GaN sur Si(111), permettait de diminuer la densité de dislocations traversantes tandis que la contrainte compressive de la structure induite par le paramètre de maille moyen du super-réseau augmentait. Dans ce cas, la relaxation de la contrainte compressive était facilitée par la formation de boucles de dislocations. Amano et al ont également montré que la présence d'interfaces AlN/GaN permettait de diminuer la densité de dislocations ; enfin, Dadgar et al ont utilisé cette même technique afin d'obtenir des couches épaisses non fissurées de GaN sur Si(111).

L'effet d'une seule alternance AlN/GaN étant trop faible pour espérer obtenir une hétérostructure de qualité suffisante sur Si(001), nous avons multiplié le nombre de ces alternances dans l'espoir de diminuer la densité de défauts et d'augmenter la contrainte compressive dans le buffer final de GaN.

Pour cette étude, 6 structures, détaillées dans le tableau III.6, ont été réalisées dont deux sur Si(111) et quatre sur Si(001) désorienté de 5-6° suivant [110]. Sur chacune de ces structures une barrière AlGaN de 25nm avec 24-27% d'aluminium suivie d'un cap de GaN de 1nm ont été déposés en surface du buffer de GaN. Les propriétés de transport du gaz bidimensionnel d'électrons seront discutées dans le chapitre V. Ces couches ne sont pas fissurées. Le tableau III.6 récapitule également les caractéristiques qui nous intéresseront directement pour cette étude : la densité de dislocations traversantes coins (ρ_{TD}) de type a, la largeur à mi-hauteur de la raie asymétrique (30-32) du GaN donnant le twist moyen, le diamètre moyen des grains (d_0), la courbure de la structure finale, l'énergie de l'exciton A (E_A) et enfin la déformation du buffer de GaN déterminée par diffraction des rayons X (ϵ_{xx}^{DRX}). A première vue, il semble clair que l'insertion d'alternances supplémentaires diminue la densité de dislocations et augmente la contrainte compressive dans la couche de

GaN à température de croissance. Nous remarquons ainsi l'obtention de structures non fissurées avec une épaisseur de 800nm pour le GaN déposé sur deux alternances.

	Si(001)				Si(111)	
	A	B	C	D	E	F
Nature de l'alternance	e _{GaN} = 250nm e _{AlN} = 250nm	e _{GaN} = 250nm e _{AlN} = 250nm	e _{GaN} = 250nm e _{AlN} = 250nm	e _{GaN} = 180nm e _{AlN} = 180nm	e _{GaN} = 250nm e _{AlN} = 250nm	e _{GaN} = 250nm e _{AlN} = 250nm
Nb d'alternances	1	2	2	3	1	2
Epaisseur du buffer de GaN	550nm	550nm	800nm	800nm	550nm	550nm
Epaisseur totale de la structure	1.15μm	1.65μm	1.9μm	1.98μm	1.15μm	1.65μm
ρ_{TD} (cm⁻²)	4.10 ¹⁰	2.1 .10 ¹⁰	2.10 ¹⁰	1.1.10 ¹⁰	1.10 ¹⁰	4.10 ⁹
LMH (30-32)	1.749	1.24	1.15	0.86	0.796	0.696
Taille de grains d₀ (nm)	0.38	0.45	0.45	0.7	0.615	-
E_A (eV)	3.454	3.462	3.458	3.464	3.471	3.478
Courbure (m⁻¹)	0.42	0.67	0.73	0.43	0.13	0.17
ε_{xx}^{DRX} (%)	0.21	0.036	0.11	0.056	-0.034	-0.11

Tableau III. 6 : Récapitulatif des structures des échantillons A, B, C, D, E et F et de leurs propriétés principales.

Le premier effet notable est donc la diminution de la densité de dislocations traversantes avec le nombre d'alternances AlN/GaN. Comme nous pouvons le voir sur la figure III.23, son évolution suit une loi décroissante exponentielle, chaque alternance réduisant le nombre de défauts de moitié. Il est intéressant de noter la différence entre la densité de défauts présents sur Si(001) désorienté et sur Si(111). D'après ces résultats, deux alternances supplémentaires doivent être rajoutées sur Si(001) pour espérer obtenir un matériau de qualité quasiment similaire à celui obtenu sur Si(111). En suivant la loi exponentielle, on retrouve une densité de dislocations d'environ $2.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ pour une couche simple de GaN de 550nm épitaxiée sur Si(111) ce qui est assez cohérent avec les valeurs habituelles [28]. Nous pouvons de la même manière estimer à $7-8.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ la densité de dislocations traversantes dans la première couche de GaN épitaxiée sur Si(001) désorienté. De plus, si l'on compare les caractéristiques des structures B et C, nous remarquons que l'épaississement du buffer de GaN contribue certes, mais faiblement, à la diminution de la densité de dislocations. L'impact de l'épaississement est beaucoup plus grand sur

l'augmentation de la contrainte extensive résiduelle de la structure finale. Enfin, la relation habituelle entre la taille moyenne des grains, le twist moyen et la densité de dislocations est respectée puisque l'amélioration de la qualité du matériau et donc la diminution de la densité de dislocations résulte bien de l'augmentation de la taille des grains et de la diminution du twist moyen. Ce point sera détaillé dans la partie III.5.2 suivante.

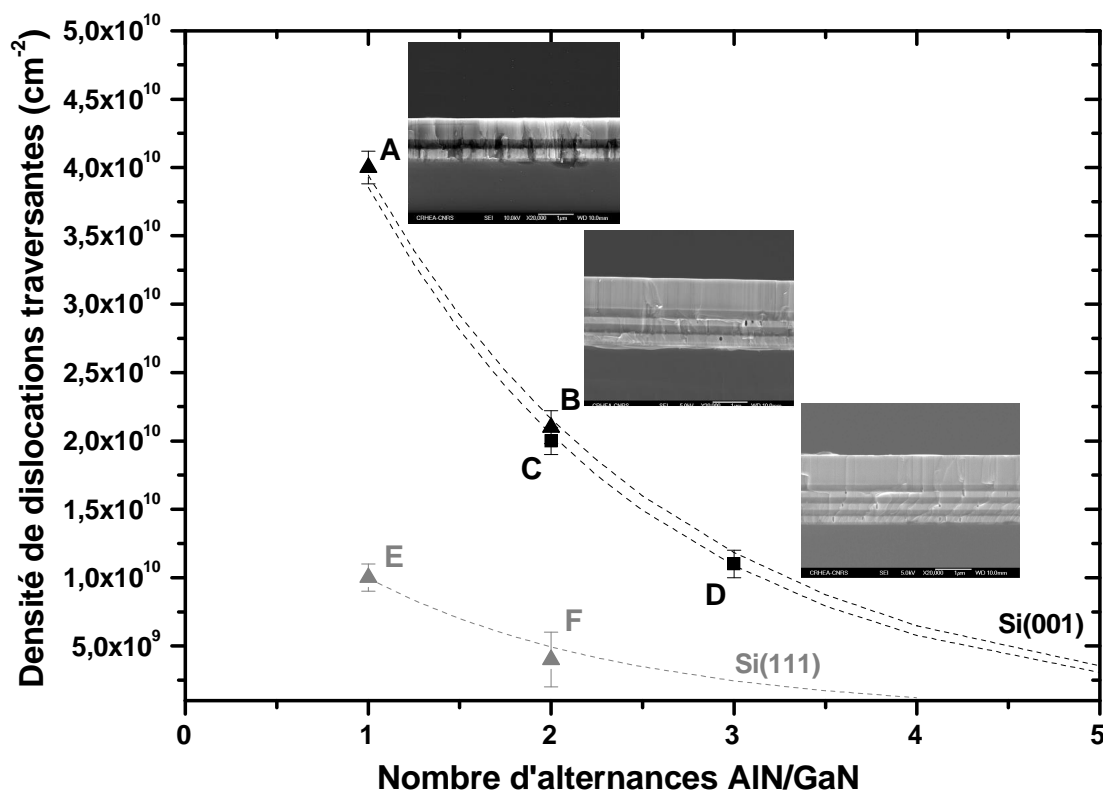


Figure III.23 : Evolution de la densité de dislocations traversantes en fonction du nombre d'alternances AlN/GaN. Les triangles pleins représentent les structures dont le buffer de GaN possède une épaisseur de 550nm. Les carrés pleins représentent les structures dont le buffer de GaN possède une épaisseur de 800nm. La structure des échantillons A, B et D est représentée sur chaque section SEM.

Maintenant, si l'on compare l'état de contrainte résiduelle du buffer de GaN après croissance, en fonction de la densité de dislocations, nous pouvons noter que la contrainte compressive dans la couche varie avec celle-ci. La figure III.24 représente justement l'évolution de la déformation moyenne mesurée par DRX à 300K et de l'énergie de l'exciton A mesurée à 10K par photoluminescence et par réflectivité des échantillons A, B, E et F pour lesquels les épaisseurs du buffer de GaN sont toutes de 550nm. Le passage compression-tension défini pour $E_A=3.469\text{eV}$ sera plus amplement détaillé dans la partie III.5.1. Ainsi nous

retrouvons bien l'effet relevé dans la partie III.4.1.1 ; plus la densité de dislocations diminue, plus la contrainte extensive dans la couche à température ambiante est faible. Notons d'ailleurs, que pour une densité de dislocations inférieure à $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et une épaisseur de 550nm, la contrainte résiduelle moyenne est compressive. Les régressions linéaires servent juste de guide pour l'œil et n'ont aucune origine physique. En effet, les courbes en pointillés respectent plus les conditions aux limites que nous verrons dans la partie suivante. Si l'on revient maintenant à l'influence de l'insertion de nouvelles alternances AlN/GaN, la densité de dislocations traversantes diminuant après chaque alternance, nous pouvons aussi dire d'une façon générale que la multiplication du nombre d'alternances permet également de réduire la contrainte résiduelle extensive du buffer de GaN.

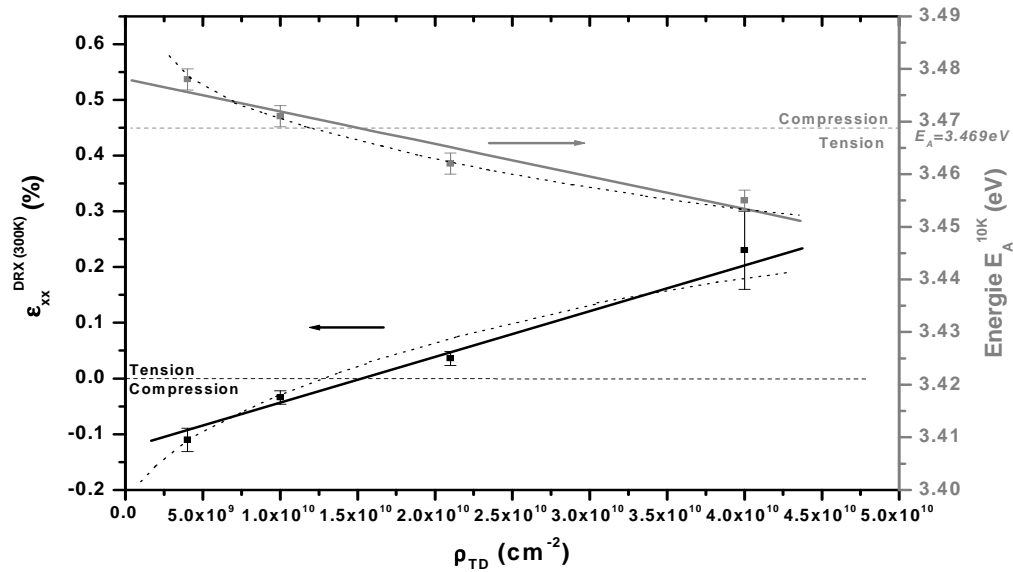


Figure III.24 : Evolution de la déformation biaxiale mesurée par diffraction des rayons X à 300K et de l'énergie de l'exciton A mesurée par photoluminescence et par réflectivité à 10K en fonction de la densité de dislocations pour les échantillons A, B, E et F.

L'évolution de la courbure est un peu moins facile à interpréter. En effet, la courbure de l'échantillon résulte de l'addition des contraintes présentes dans chaque couche de la structure. La comparaison de son évolution ne peut se faire rigoureusement que pour des structures totalement identiques (nombre et épaisseur des alternances, épaisseur du buffer de GaN,...). Néanmoins, en comparant les échantillons A et E, ou encore B et F, les valeurs sont bien cohérentes avec ce que nous attendions puisque la courbure augmente bien avec la contrainte extensive résiduelle.

Pour conclure, en insérant une alternance supplémentaire AlN/GaN, nous avons pu augmenter l'épaisseur du buffer de GaN à 800nm sans fissuration au refroidissement et réduire la densité de dislocations traversantes émergeant en surface de 4.10^{10}cm^{-2} à 2.10^{10}cm^{-2} . De même, l'insertion de trois alternances AlN/GaN a permis d'obtenir un buffer de GaN de qualité proche de celle obtenue sur Si(111). Finalement, les alternances AlN/GaN permettent de diminuer la densité de dislocations et d'augmenter la contrainte compressive moyenne dans le buffer de GaN de façon systématique. Malgré l'évolution exponentielle relevée, cet effet n'est certainement pas illimité ; il est plausible de supposer que l'effet d'annihilation sera de moins en moins important pour une densité de dislocations approchant 1.10^9cm^{-2} , l'effet d'annihilation des dislocations par formation de boucles diminuant. Ce point sera repris dans la partie suivante.

III.4.2. Tentative d'explication

Nous avons donc vu l'influence notable de l'insertion des alternances AlN/GaN dans la structure sur la qualité structurale et l'état de contrainte final du buffer de GaN. Dans cette partie nous tentons d'expliquer les phénomènes régissant ces deux caractéristiques. Dans un premier temps, en admettant que la multiplication des alternances permet de diminuer la densité de dislocations traversantes, nous étudions sous quelle forme la relaxation de la contrainte s'opère. Nous verrons ainsi que la diminution de la contrainte extensive finale est reliée principalement à une relaxation plus « lente » (dans l'épaisseur) durant la croissance du buffer de GaN. Dans un second temps, des analyses MET nous permettront d'émettre une hypothèse sur l'origine de la diminution de la densité de dislocations traversantes à chaque alternance AlN/GaN. Ce sera alors le moment de comprendre comment la contrainte est susceptible d'être relaxée plus ou moins rapidement en reliant cet effet à la densité de dislocations traversantes de type a et aux différentes rugosités de surface non visibles avec le RHEED (AlN, GaN...).

III.4.2.1 Etude de la cinétique de relaxation de la contrainte compressive dans le buffer de GaN induite par l'empilement AlN/GaN

Les méthodes de mesure utilisées précédemment pour déterminer l'état de contrainte ne permettaient d'obtenir que la déformation résiduelle proche de la surface à température ambiante, et ne rendaient pas compte de l'évolution de celle-ci en fonction de l'épaisseur. Or, la connaissance de cette évolution est très intéressante pour comprendre d'où vient la contrainte finale. En effet, on peut se poser les questions suivantes : est-ce que la contrainte

compressive induite par la dernière couche d'AlN suit une relaxation élastique et plastique comme observé sur la structure classique à une alternance sur Si(111) (Figure III.21), ou encore, existe-t-il une contrainte extensive supplémentaire à température de croissance liée au diamètre et au twist moyen des grains comme cela a été identifié dans de nombreuses études ? Afin de répondre à ces deux questions fondamentales, des mesures de paramètres de maille ont été réalisées durant la croissance avec le RHEED comme pour la figure III.21. L'espacement des raies de diffraction correspond à l'inverse du paramètre de maille en surface. Ainsi, pour un cliché RHEED réalisé suivant l'azimuth [2-1-10], on observera l'évolution du paramètre de maille suivant [10-10]. En utilisant comme référence le cliché de diffraction de la couche d'AlN, l'écart relatif nous donnera directement la déformation de GaN par rapport à l'AlN. Remarquons que nous considérons le paramètre de maille de la couche d'AlN comme totalement relaxé pour une épaisseur supérieure à 150-170nm.

La figure III.25 représente ainsi l'évolution de la déformation dans le plan de croissance du GaN en fonction de l'épaisseur sur deux échantillons épitaxiés sur Si(001) et Si(111) (échantillon G) et possédant une seule alternance $\text{AlN}_{250\text{nm}}/\text{GaN}_{250\text{nm}}$. La densité de dislocations traversantes de type a en surface de ces deux structures a été estimée par MET à $4.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et $5-7.10^9 \text{ cm}^{-2}$ respectivement. Sur cette figure est représentée également l'évolution de la déformation de la première couche intercalaire de GaN épitaxiée sur Si(001) et la déformation élastique théorique si l'on considère un système à deux couches (eq.I.9). Dans ce cas, nous avons considéré que la couche inférieure possédait une épaisseur totale équivalente à la somme du substrat de silicium et des couches intercalaires, un module biaxial moyenné sur celle-ci et enfin un paramètre de maille égal à celui de l'AlN. La relaxation élastique peut être considérée comme l'évolution que devrait suivre la déformation si aucun défaut susceptible de relaxer la contrainte plastiquement n'était introduit durant la croissance. L'évolution de celle-ci nous donne la valeur du paramètre de maille moyen du bicouche à l'épaisseur h de GaN déposé. Nous remarquons ainsi sans équivoque que la densité de dislocations a un rôle très important sur l'évolution de la déformation du buffer de GaN et ainsi sur l'état de contrainte final. Plus la densité de dislocations traversantes de type a augmente, plus vite la couche de GaN relaxe la contrainte compressive à température de croissance. Néanmoins, un problème de taille se pose puisque ces dislocations ne peuvent, en l'état, relaxer la contrainte dans le plan de croissance. Outre cet aspect, cette figure révèle une particularité. L'agrandissement (insert de la Figure III.25) fait apparaître une relaxation brutale de la déformation au départ de la croissance, lors du dépôt des premières monocouches. Cet effet a déjà été remarqué lors de la relaxation de l'AlN/GaN ou du

GaN/AlN par A. Bourret et al [29]. La formation d'îlots de faible dimension en surface, malgré la croissance bidimensionnelle observée par RHEED au démarrage de la croissance, permettrait une relaxation rapide du paramètre de maille du GaN. A ce stade, cette relaxation est élastique puis devient plastique, comme nous le verrons, et dépend de la dimension et la hauteur de ces îlots, liés aux conditions de croissance mais certainement aussi de la rugosité de surface de l'AlN. Une valeur moyenne de 0.5% a ainsi été relevée sur les trois courbes pour cette relaxation, ce qui est assez proche des valeurs de la littérature. Le fait que le phénomène soit de même ampleur sur Si(111) écarte un éventuel effet lié à la présence de la seconde orientation. Nous reviendrons sur ce système de relaxation dans la partie III.4.2.2. Si l'on suit l'évolution de la courbe, aucun plateau susceptible de révéler une épaisseur critique caractéristique n'est observé, ce qui confirme que la relaxation s'éloigne immédiatement de la courbe de relaxation élastique. La relaxation semble ainsi se faire directement de façon plastique ce qui suppose déjà que soit de nouveaux défauts sont générés pour relaxer la contrainte, soit ce sont les défauts déjà présents qui permettent la relaxation. Enfin, la valeur de la déformation du buffer de GaN tend à devenir, dans tous les cas, nulle ou stable et reste compressive pour les fortes épaisseurs, ce qui écarte l'hypothèse de la génération d'une contrainte extensive intrinsèque notable mais certainement présente, à température de croissance, liée à l'évolution du twist ou encore à la diminution de la taille des grains. La gamme de variation de cette caractéristique est certainement trop faible ($0.5\mu\text{m}$ - $0.7\mu\text{m}$) pour induire un effet quantifiable.

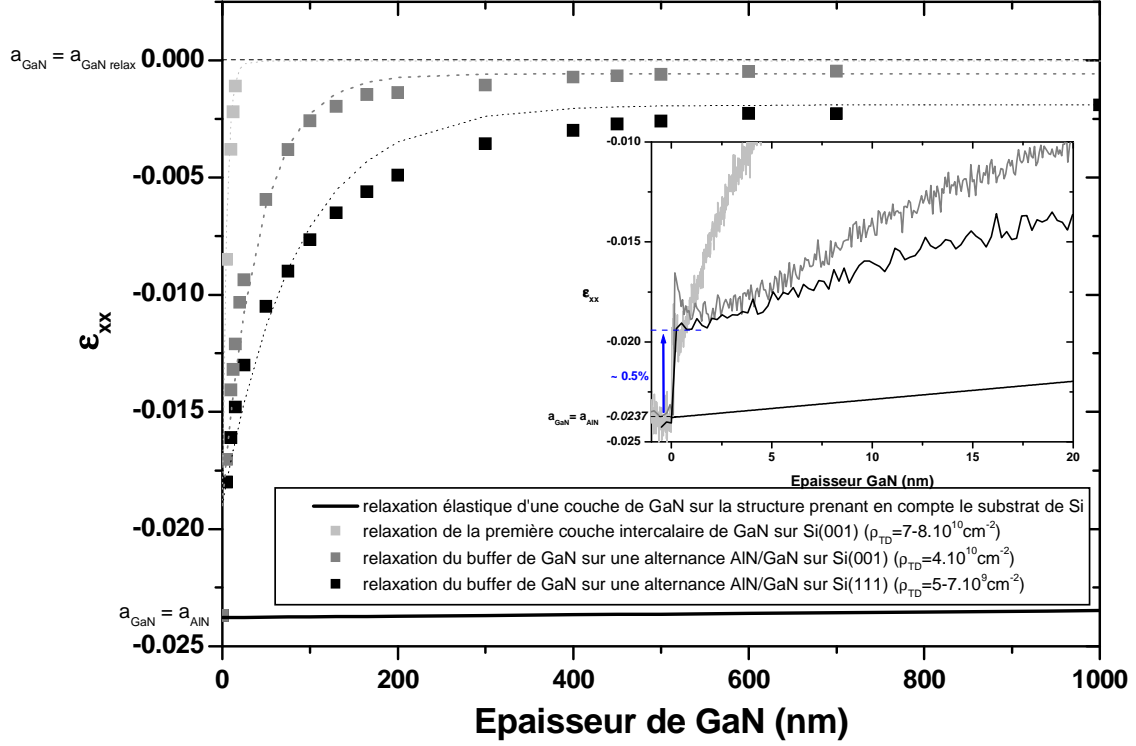


Figure III.25 : Evolution de la déformation ε_{xx} mesurée au RHEED durant la croissance d'un buffer de GaN épitaxié sur une alternance AlN/GaN sur Si(001) – 6°off et Si(111). Les courbes de variations exponentielles y sont également représentées.

Dans le cas d'une relaxation induite par la génération de défauts tels que des dislocations d'interfaces ou, dans le cas des nitrures, par la disparition de dislocations suite à la formation de demi-boucles, la dépendance de la déformation en fonction de l'épaisseur peut être simulée avec une loi de variation exponentielle [30]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \left(\beta \cdot e^{-\frac{h-hc}{\tau}} + \alpha \right) \approx \varepsilon_0 \cdot \left(\beta \cdot e^{-\frac{h}{\tau}} + \alpha \right) \quad (\text{Eq.III.1})$$

Avec ε_0 la déformation liée à la différence de paramètres de maille, τ un paramètre lié à la cinétique de relaxation, et $\alpha \cdot \varepsilon_0$ la déformation résiduelle non relaxée plastiquement (ou élastiquement pour les épaisseurs considérées). Cette dernière suppose ainsi que les systèmes de relaxation plastiques mis en jeu ne peuvent relaxer entièrement la différence de paramètres de maille imposée par la couche inférieure (existence d'une barrière énergétique).

Habituellement, cette loi est bien vérifiée expérimentalement. En effet, nous pouvons citer quelques études concernant la relaxation d'AlN sur GaN et réciproquement [31,32]. Dans notre cas, même si à première vue cette approximation semble vérifiée, l'évolution de la déformation en fonction de l'épaisseur ne peut être représentée de façon totalement satisfaisante par une telle courbe. Les courbes en pointillés de la figure III.25 calculées avec cette loi exponentielle l'attestent.

De ces mesures RHEED, nous pouvons tout de même faire ressortir au moins deux modes de relaxation : un mode de relaxation apparaissant durant les premières mono-couches dont la valeur de 0.5% reste fixe pour chaque échantillon et ne dépend donc pas de la densité de dislocations traversantes ; un mode de relaxation s'apparentant à une loi exponentielle assimilé habituellement à une relaxation par la création de défauts ou la formation de demi-boucles et directement liés à la densité de dislocations traversantes de type a.

III.4.2.2 Interprétation de la cinétique de relaxation par microscopie électronique en transmission

Afin de mieux comprendre l'évolution de la relaxation de la contrainte dans le buffer de GaN, des images en microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées sur 4 échantillons: trois échantillons sur Si(001) avec 1, 2 et 3 alternances AlN/GaN du même type que les échantillons A, C et D, et un échantillon d'épaisseur 1,3 μ m sur Si(111) avec une alternance AlN/GaN (G), l'objectif de ces différentes structures étant de faire varier la densité de dislocations traversantes de type a. Les figures III.26 et III.27 représentent ainsi les images en section pour les champs sombres $g = 11-20$ et $g = 0002$. Ces deux types d'images permettent d'identifier la nature des dislocations. Il y aura extinction totale sur une image en champ sombre si $\vec{b} \cdot \vec{g} = 0$ et $(\vec{b} \wedge \vec{u}) \cdot \vec{g} = 0$. Les dislocations de type a seront visibles pour $g = 11-20$ et éteintes pour $g = 0002$, les dislocations de type c ne seront visibles que pour $g = 0002$, et les dislocations mixtes a+c seront visibles dans les deux cas tout comme les demi-boucles de type a mixte ($b = 1/3\langle 11-20 \rangle$) dont la ligne suit la direction $\langle 11-20 \rangle$.

Prenons tout d'abord les images MET de l'échantillon épitaxié sur Si(111) et possédant une densité de dislocations traversantes moyenne en surface de 5.10^9 cm^{-2} (Figure III.26). Près de l'interface entre l'AlN et le GaN, une zone perturbée est observée sur les deux clichés. Sur les 200-250 premiers nanomètres, les dislocations de types c ou a+c traversantes interagissent et forment des demi-boucles dans le plan de croissance (flèche 1), par interaction mutuelle. De la même manière les dislocations coins de type a traversantes interagissent entre

elles dans cette même zone et se courbent fortement pour induire une composante de la ligne de dislocation dans ce même plan (flèche 2). Or, comme nous l'avons vu précédemment, la courbure des dislocations de types a ou a+c dans le plan de glissement (0001) permet une relaxation de la contrainte bi-axiale. L'absence de plan de glissement, susceptible de faire migrer ces demi-boucles vers l'interface, comme cela est observé dans les structures cubiques, empêche toute possibilité de venir relaxer le GaN inférieur et engendre ainsi un gradient de contrainte. Enfin, l'interaction de ces dislocations induit un processus d'annihilation important. C'est principalement à cet endroit que la densité de dislocations traversantes diminue. Un autre point particulier est à noter : toutes les dislocations traversantes de type a n'interagissent pas dans cette zone. Certaines ne forment pas de demi-boucles et continuent à traverser la couche entière. Néanmoins, leur ligne n'est pas parallèle à l'axe (0002) de croissance comme cela devrait l'être. En effet, ces dislocations semblent se courber dès l'interface avec l'AlN pour redevenir « droites » pour une épaisseur de $\sim 1,1-1,3\mu\text{m}$. Lors de leur courbure, la contrainte est donc susceptible d'être relaxée puisque la projection de la ligne de dislocation dans le plan de croissance n'est pas nulle et peut alors être assimilée à un segment de dislocation L de type a dans ce même plan. La flèche blanche 3 représente un de ces faisceaux de dislocations de type a courbées suivant la direction $\langle 10-10 \rangle$ caractéristique certainement d'un joint de grains [33].

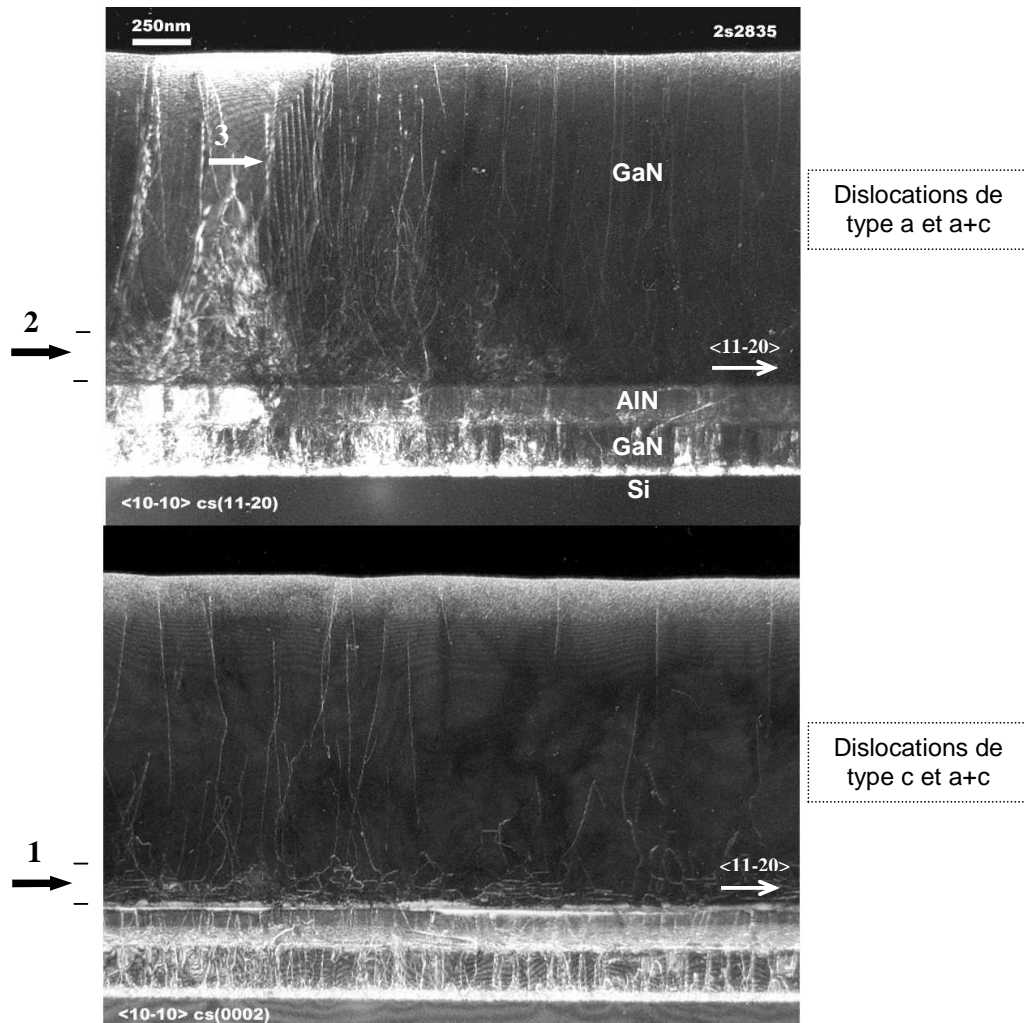


Figure III.26: Images MET en section transverse d'une couche de GaN de $1.3\mu\text{m}$ épitaxiée sur une seule alternance AlN/GaN et un substrat de silicium (111). En haut : champ sombre $g = (11-20)$, en bas : champ sombre $g = (0002)$.

Regardons maintenant le même type d'images MET réalisées sur la structure comportant 3 alternances AlN/GaN épitaxiée sur Si(001) et possédant cette fois une densité de dislocations traversantes de surface de $1.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (Figure III. 27).

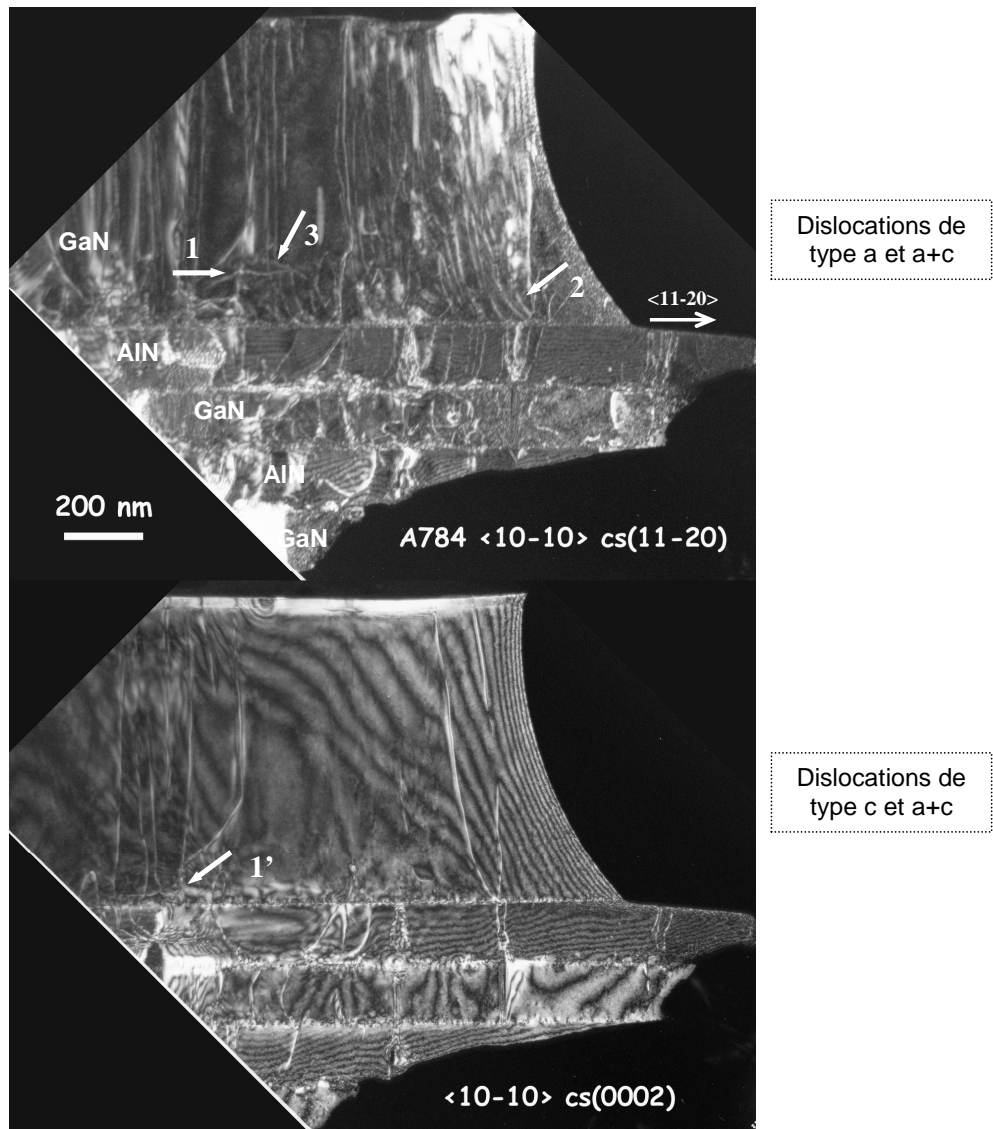


Figure III. 27 : Images MET en section transverse d'une couche de GaN de 800nm épitaxiée sur 3 alternances AlN/GaN et un substrat de silicium (001). En haut : champ sombre $g = (11-20)$, en bas : champ sombre $g = (0002)$.

Les mêmes phénomènes sont observés. Nous remarquons toujours la formation de demi-boucles de types a, c et a+c durant les premiers nanomètres, entraînant une diminution de la densité de dislocations traversantes (flèches 1 et 1'), et des dislocations courbées traversant la couche entière depuis l'interface entre le GaN et l'AlN (flèche 2). Néanmoins, cette fois-ci, ces mêmes dislocations se redressent beaucoup plus rapidement à partir de 400-600nm. Toujours montrées par la flèche 2, les dislocations qui se courbent proviennent des couches inférieures et ne semblent donc pas créées à l'interface. Enfin, la flèche 3 permet déjà de supposer une relation directe entre l'état de contrainte à l'épaisseur h et la courbure de ces

dislocations à cette même hauteur. En effet, il est intéressant de noter le redressement d'une dislocation traversante lors de son passage à proximité d'une boucle de dislocation.

Au vu de ces observations, deux systèmes de relaxation sont identifiables par microscopie :

- Le premier est lié à la génération de demi-boucles de type a durant la croissance des 200 premiers nanomètres. Ce système est relativement connu dans les nitrures, même si, comme nous le verrons par la suite, la formation exacte de celles-ci n'est pas expliquée clairement [34,35].
- Le second est relié à la courbure des dislocations traversantes de type a, suivant les directions $\langle 1-100 \rangle$, depuis l'interface jusqu'à une certaine épaisseur critique. La courbure semble en quelque sorte suivre le profil de la contrainte biaxiale pour disparaître lorsque le matériau est quasiment relaxé. Ce système se rapproche du phénomène d'inclinaison des dislocations de type a déjà observé par de nombreux groupes dans des couches d'AlGaN en compression [33,36,37,38].

Nous allons ainsi reprendre un à un chaque système de relaxation plastique présenté précédemment et évaluer leur impact sur la densité de dislocations et la cinétique de relaxation de la contrainte compressive.

III.4.2.2.1 Relaxation de la contrainte par la formation de dislocations d'interface de type a

A ces deux systèmes observés en MET doit être ajoutée la relaxation de la contrainte s'opérant durant les premières mono-couches découlant à l'origine d'une relaxation élastique puis plastique de l'ordre de 0,5%. En effet, même si l'on parle de régime bidimensionnel au RHEED, il existe toujours une légère rugosité en surface du GaN. Celle-ci peut avoir plusieurs origines : soit la rugosité résiduelle de la surface de la couche d'AlN inférieure, soit l'inhomogénéité de diffusion de surface résultant d'une variation de l'état de contrainte local (dislocations, joint de grains,...), soit enfin la formation d'îlots ou « platelets » résultants d'une relaxation élastique si le GaN est soumis à un fort champ de contraintes dans le plan de croissance. Comme nous en avons déjà parlé, c'est par l'établissement d'une telle rugosité que 0.5% des 2.37% de désaccord de paramètre de maille entre l'AlN et le GaN sont relaxés lors du dépôt des premières mono-couches de GaN sur l'AlN. Cette relaxation élastique, au départ, peut alors devenir plastique par l'insertion de dislocations d'interface de type a lors de

la coalescence de ces îlots [29]. Il est clair que n'importe quelle autre rugosité de surface permettra également l'insertion de lacunes et ainsi facilitera la formation de dislocations d'interface. La figure III.28 rend compte de la rugosité de surface présente après le dépôt de 10 mono-couches de GaN en surface d'une alternance AlN/GaN sur un substrat de silicium (111). Les domaines, hauts de ~3nm et notés « 1 », sont certainement reliés à la rugosité de surface déjà présente à la surface de l'AlN. La rugosité à plus petite échelle est typiquement de l'ordre de la mono-couche de GaN.

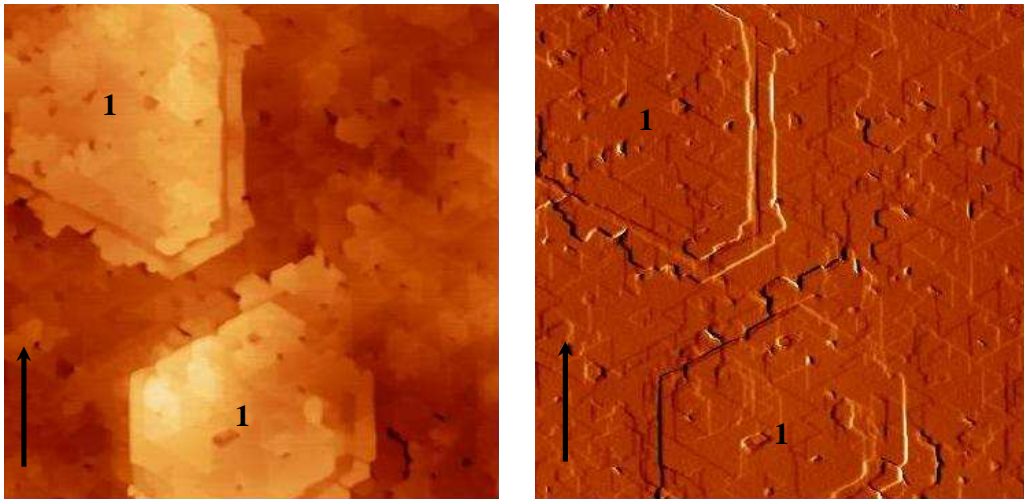


Figure III.28 : Images AFM 2 μ m x 2 μ m de la surface d'une couche de GaN de 10 mono-couches sur une alternance AlN/GaN épitaxiée sur Si(111). La flèche représente la direction <11-20> (image de droite en mode dérivé).

Si l'on considère que la majeure partie de la déformation élastique est relaxée plastiquement par ce processus de création de dislocations, il est alors possible de remonter à la densité ρ_s de segments de dislocations d'interface de longueur moyenne d_0 avec la relation:

$$\rho_s = \frac{3}{2} \cdot \frac{\Delta \varepsilon}{d_0 \cdot b \cdot \sin \phi} \quad (\text{Eq. III.2})$$

Avec ϕ l'angle entre le vecteur de Burgers b et la ligne de dislocation, d_0 la longueur moyenne des segments de dislocations formés dans le plan de croissance.

Au vu de la rugosité de surface visible sur la figure III.28, il semble clair que la coalescence se fera suivant la direction <11-20>; ainsi, les dislocations introduites posséderont

normalement une ligne suivant $\langle 11-20 \rangle$. En prenant un angle ϕ de 60° et une valeur moyenne du segment de l'ordre de la taille des grains ($\sim 500\text{nm}$), la densité de segments nécessaires pour relaxer 0.5% de déformation peut alors être estimée à $5.4 \cdot 10^9 \text{cm}^{-2}$. Cette estimation nous permet juste d'être prudent sur la notion de création de dislocations d'interface. En effet, nous remarquons que cette déformation peut être entièrement relaxée par la courbure suivant la direction $\langle 11-20 \rangle$ des dislocations traversantes déjà présentes dans les couches inférieures. Nous avons choisi une longueur arbitraire de 500nm en considérant que la courbure dans le plan s'arrêtera lors du passage d'une discontinuité telle qu'un joint de grain. Cette remarque s'appuie également sur le point que les dislocations d'interface susceptibles d'être créées devront à un moment ou à un autre devenir traversantes ce qui impliquerait une augmentation de la densité de dislocations. N'ayant pas, à ce jour, d'images MET en vue plane confirmant la présence de ces segments ou dislocations d'interface, il est bon de rester prudent sur la relaxation de cette déformation élastique générée au départ de la croissance. Les systèmes présentés par la suite sont également susceptibles de relaxer en partie cette déformation. Il serait intéressant de voir également l'impact des paramètres de croissance sur la valeur de cette relaxation élastique de surface. En effet, la cinétique de coalescence des îlots est directement liée à la diffusion de surface des espèces et donc de paramètres tels que le rapport V/III . Dans le cas de nos échantillons les conditions de croissance étaient similaires. Enfin, il n'est pas incohérent de penser que cette relaxation élastique de surface puisse être présente durant une grande partie de la croissance, tout du moins tant que la couche de GaN n'est pas totalement relaxée et vienne ainsi impacter la mesure du paramètre de maille de surface au RHEED. Celle-ci pourrait alors correspondre à un mélange entre relaxation élastique de surface et relaxation plastique induite par les défauts.

III.4.2.2.2 Relaxation de la contrainte par la formation de demi-boucles de type a

Une demi-boucle est constituée de la combinaison de deux segments de dislocations traversantes et d'un segment de dislocation dans le plan de croissance (voir Figure I.10). Dans notre cas, la relaxation s'opérera par les segments de dislocations possédant une composante coin dans ce même plan ; nous éliminerons alors du modèle les demi-boucles résultant de l'interaction des dislocations traversantes de type c. Deux cas sont envisageables pour former une demi-boucle: soit le segment suit la direction $\langle 10-10 \rangle$, soit le segment suit la direction

<11-20>. Dans chacun des cas, la relaxation moyenne apportée par une densité de demi-boucles ρ_{boucle} peut être déduite par les relations suivantes :

$$\Delta \varepsilon_{\text{boucle}} = \frac{2}{3} |\vec{b}| l_{\text{boucle}} \quad (\text{Eq.III.3})$$

$$\Delta \varepsilon_{b<10\bar{1}0>} = \frac{2}{3} \cdot a_{\text{GaN}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\rho_h}} \cdot \rho_{\text{boucles}} \quad (\text{Eq.III.4})$$

$$\Delta \varepsilon_{b<11\bar{2}0>} = \frac{2}{3} \cdot a_{\text{GaN}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\rho_h}} \cdot \rho_{\text{boucles}} \quad (\text{Eq.III.5})$$

Le facteur 2/3 est lié à l'anisotropie de la déformation dans un réseau de dislocations dans la symétrie hexagonale, ρ_h est la densité de dislocations à la hauteur h où se forme la boucle et $\frac{1}{\sqrt{\rho_h}}$ la longueur du segment dans le plan de croissance en supposant que les boucles se forment à partir des 2 dislocations traversantes les plus proches, indépendamment de leur vecteur de Burgers et en supposant une répartition uniforme des dislocations traversantes.

Si l'on considère que la formation d'une demi-boucle permet l'annihilation de deux dislocations, la densité de boucles formées dans la couche peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\rho_{\text{boucles}} = \frac{\rho_0 - \rho_h}{2} \quad (\text{Eq.III.6})$$

Avec ρ_0 la densité de dislocations initiale avant la formation de demi-boucles.

Des équations III.3, III.4, III.5, et III.6 il est alors possible d'estimer la déformation maximale relaxée dans les premiers nanomètres par la formation de demi-boucles. ρ_h a été considérée comme étant la densité de dislocations en surface à l'épaisseur h n'ayant pas interagi entre elles et ρ_0 la densité de dislocations présente dans le GaN et l'AlN précédent. Par cette estimation, nous considérons qu'en moyenne aucune dislocation traversante n'est créée à l'interface entre le GaN intercalaire inférieur et la couche d'AlN. Nous avons pu vérifier cette hypothèse par diffraction des rayons X. En effet, la densité de dislocations, déduite de la largeur à mi-hauteur de la « rocking-curve » de la raie asymétrique (30-32) et de la taille des grains dans l'AlN, est assez proche de celle obtenue en surface de la couche de GaN

inférieure. Cela vaut également pour une structure à plusieurs alternances, ce qui se comprend puisque les couches intercalaires de GaN ont une épaisseur du même ordre de grandeur que la zone perturbée (200nm-250nm), permettant ainsi la formation de demi-boucles. Finalement, au vu des images MET précédentes, il semble cohérent d'attribuer la majeure partie de la diminution de la densité de dislocations traversantes au processus d'annihilation provoqué par la formation des demi-boucles de dislocations proches de l'interface GaN/AlN. Le tableau III.7 donne la valeur des déformations relaxées par la formation de demi-boucles pour 4 structures en fonction de la densité de dislocations mesurée en surface pour 200nm de GaN. Pour évaluer cette déformation, nous avons considéré que la contrainte relaxée par les boucles suivait une relation exponentielle du type eq.III.1 avec pour condition d'obtenir une densité de dislocations traversantes ρ_h égale à $\rho_{TD \text{ surface}}$ pour 200nm de GaN. La valeur de τ a été approximée par une valeur constante, c'est-à-dire ne prenant pas en compte la variation de la déformation liée au système de relaxation plastique par courbure de dislocations. La valeur de ε_0 a été prise égale à -0.019 (soit $-0.0237 + 0.005$). Par cette dernière hypothèse nous considérons ainsi que les 0.5% de relaxation observés au départ de croissance sont entièrement relaxés dès les premiers nanomètres.

	$\rho_{TD \text{ surface}} = 4.10^{10}$ (cm^{-2})	$\rho_{TD \text{ surface}} = 2.10^{10}$ (cm^{-2})	$\rho_{TD \text{ surface}} = 1.10^{10}$ (cm^{-2})	$\rho_{TD \text{ surface}} = 5.10^9$ (cm^{-2})
ρ_0 (cm^{-2})	8.10^{10}	4.10^{10}	2.10^{10}	1.10^{10}
$\rho_{\text{boucles finales}}$ (cm^{-2})	2.10^{10}	1.10^{10}	5.10^9	$2.5.10^9$
$\Delta \varepsilon_b <10\bar{1}0>$	0.0017	0.0012	0.0008	0.0006
$\Delta \varepsilon_b <11\bar{2}0>$	0.0015	0.001	0.0007	0.0005

Tableau III.7 : Valeur de la déformation relaxée par la formation de demi-boucles de dislocations pour les deux configurations $\vec{u} // <10\bar{1}0>$ et $\vec{u} // <11\bar{2}0>$.

L'évolution de la déformation relaxée par ce système suit les observations précédentes, puisque plus la densité de dislocations traversantes de type a diminuée, moins ce système de relaxation est efficace. En effet, la densité de dislocations détermine la probabilité d'interaction de deux dislocations et donc la densité de demi-boucles, et enfin la longueur du segment formé. Il semble également clair que la nucléation des boucles dépend fortement du champ de contrainte bi-axiale comme cela a pu être remarqué lors de la croissance de couches

épaisses d'AlGa_N sur AlN où l'effet d'annihilation des dislocations diminuait avec l'augmentation de la concentration en aluminium [39]. En effet, même pour une densité de dislocations encore importante, la formation des demi-boucles s'atténue lorsque la couche s'épaissit et le champ de contrainte bi-axiale diminue. Cela est observé sur les images MET précédentes et confirme l'intérêt de multiplier le nombre d'alternances AlN/GaN pour favoriser le système d'annihilation des dislocations.

La valeur de la déformation évaluée par ce modèle reste néanmoins relativement faible (compris entre 0.1 et 0.2%) et ne peut expliquer la majeure partie de la relaxation observée. Nous devons préciser que cette méthode utilise une hypothèse forte concernant la longueur moyenne des boucles formées. En effet, dans ce cas, la longueur des boucles formées est minimisée puisqu'elle ne prend pas en compte la disposition réelle des dislocations. En effet, les dislocations de type a ne sont pas dispersées de façon homogène et sont préférentiellement présentes aux joints de grains ce qui aura un impact direct sur leur interaction et la longueur du segment formé. Enfin, seules les dislocations traversantes de vecteurs de Burgers opposés seront susceptibles d'interagir entre elles. Dans le modèle présenté, la longueur moyenne du segment passe de 50nm à 140nm pour une densité de dislocations décroissante. Ces points définissent les limites directes de ce modèle. Il semble clair que des mesures plus précises en MET (en vue plane et section pour des épaisseurs fines de l'ordre de 100-200nm) devront être entreprises pour évaluer ce paramètre clef. Il n'est pas inconcevable de penser que la longueur d'une boucle puisse se rapprocher de la taille moyenne des grains. Evidemment, cette hypothèse augmenterait énormément l'influence de ce système de relaxation puisqu'en suivant le même type de calcul que l'équation III.5, la déformation relaxée plastiquement par la formation de boucles serait alors évaluée à 0.016, ou encore 0.0075 après la formation de 2.10^{10}cm^{-2} et 5.10^9cm^{-2} boucles soit quasiment un facteur 10 plus élevé que sur les valeurs du tableau V.7.

III.4.2.2.3 Relaxation de la contrainte par la courbure des dislocations de type a

A.E. Romanov et J.S. Speck [33] ont montré en 2003 que la contrainte biaxiale compressive d'une couche d'Al_{0.49}Ga_{0.51}N épitaxiée sur une couche d'Al_{0.62}Ga_{0.38}N pouvait être relaxée en partie par l'inclinaison de dislocations traversantes de type a préexistantes. Ces dislocations en s'inclinant d'un angle α , sur une épaisseur totale h et suivant une des 3 directions $\langle 1-100 \rangle$, peuvent ainsi relaxer en partie la contrainte biaxiale. En effet, la projection à l'interface de

leur ligne de dislocation s'apparente à un segment de dislocation d'interface de longueur L et possédant un vecteur de Burgers $b = 1/3\langle 11-20 \rangle$ (Figure III.29).

La déformation relaxée plastiquement par une densité de dislocations inclinées (ρ_{TD}) s'exprime alors par la relation :

$$\varepsilon = \frac{1}{4} b \cdot \rho_{TD} \cdot h \cdot \tan \alpha \quad (\text{Eq.III.7})$$

$$\text{avec } \frac{d\varepsilon}{dh} = \frac{1}{2} b \cdot \rho_{TD} \cdot \tan \alpha \quad (\text{Eq.III.8})$$

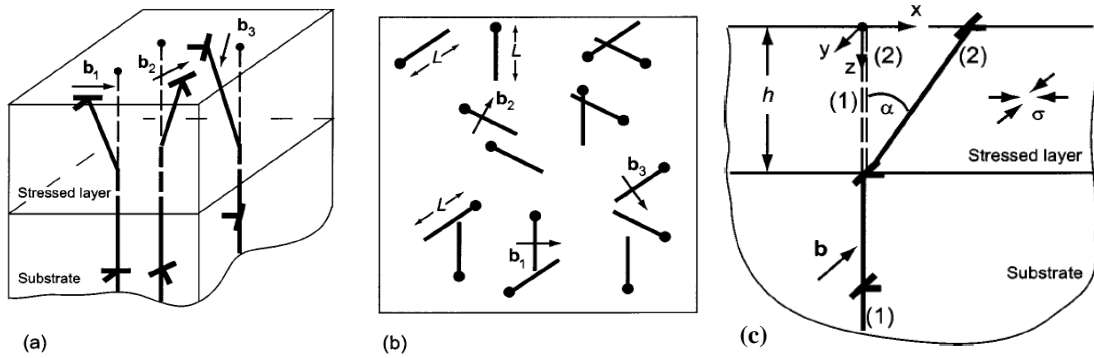


Figure III.29 : a) Représentation en vue isométrique des trois familles de dislocations inclinées de type a. b) Vue de dessus des segments de longueur L projetés à l'interface. c) Vue en section d'une dislocation inclinée [33].

L'inclinaison de ces dislocations est régie par la différence entre l'énergie de ligne et l'énergie susceptible d'être relaxée par l'inclinaison d'une telle dislocation. L'inclinaison sera possible si l'inégalité suivante est respectée :

$$\underbrace{\frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \cdot \frac{h}{\cos \alpha} \cdot \log \left[\left(\frac{h}{b} - 1 \right) \sin \alpha + 1 \right]}_{\text{Energie de ligne d'une dislocation inclinée}} \leq \underbrace{G \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot b \cdot h^2 \cdot \varepsilon \cdot \tan \alpha}_{\text{Travail susceptible d'être relaxé lors de l'inclinaison de la dislocation}} \quad (\text{Eq.III.9})$$

Avec G le module de cisaillement volumique et ν le coefficient de Poisson volumique.

Notons que $2G \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} = M$ et que le deuxième membre de l'inégalité est déduit de l'équation du

travail : $W = \sigma \cdot S \cdot h$ avec $S = \frac{1}{2} \cdot b \cdot h \cdot \tan \alpha$

A angle d'inclinaison constant, l'inégalité sera d'autant plus difficile à respecter que la contrainte biaxiale σ diminuera, et ainsi l'énergie susceptible d'être relaxée diminuera. Il est assez troublant dans cette étude de ne pas voir varier l'angle α en fonction de la relaxation de la couche. P. Cantu et al [38] considèrent que l'angle d'inclinaison est défini au départ et est maintenu de par les conditions de croissance fixant les mécanismes de diffusion des adatoms en surface.

Dans notre cas, nous observons non pas une inclinaison mais plutôt une courbure des dislocations traversantes de type a suivant la même direction $\langle 10-10 \rangle$. En effet, l'angle d'inclinaison varie tout au long de l'épaississement du buffer de GaN et passe de $\sim 30^\circ$ - 40° à l'interface, à 0° pour une épaisseur h dépendant directement de la densité de dislocations traversantes initiale (partie III.4.2.2., figures III.26 et III.27). En fait, la courbure semble « suivre » le gradient de contrainte. Si l'on considère cette observation, il est alors possible de tirer de cela une hypothèse quant à l'origine de cette courbure. Si l'on reprend la relation de la force que subit une dislocation soumise à une déformation biaxiale ε compressive (<0) (Eq.I.16), il est intéressant de voir que la direction de cette force est la même que la direction de courbure de la dislocation. D'autre part, cette force est directement proportionnelle à la déformation. Enfin, comme nous l'avons vu au chapitre I (Figure I.9), une dislocation coin induit toujours un champ de contrainte composé d'une zone en compression et d'une zone en tension en surface. La diffusion des espèces autour de la dislocation sera donc perturbée et induira une rugosité locale. Le GaN aura certainement plus tendance à se former dans la zone en tension pour se rapprocher de son paramètre de maille à l'équilibre. Rappelons également que la diffusion des espèces en surface d'un matériau en compression est facilitée [13, 40, 41, 42]. Même si le processus exact de courbure n'est pas connu, il est relativement normal de penser que toutes ces caractéristiques auront une influence sur la courbure des dislocations. L'apport de matière du côté en tension de la dislocation cumulé à la force de misfit F permettra la montée de la dislocation suivant la direction $\langle 10-10 \rangle$ et ainsi la courbure. De même, A.E. Romanov et J.S. Speck apparentent cette courbure à une sorte de « montée effective » de dislocations provoquée en surface par les différentes rugosités. Il a effectivement déjà été observé que l'inclinaison de dislocations pouvait être générée par l'avancée de marches en surface de l'AlN [43]. La figure III.30 récapitule les différents effets susceptibles d'intervenir.

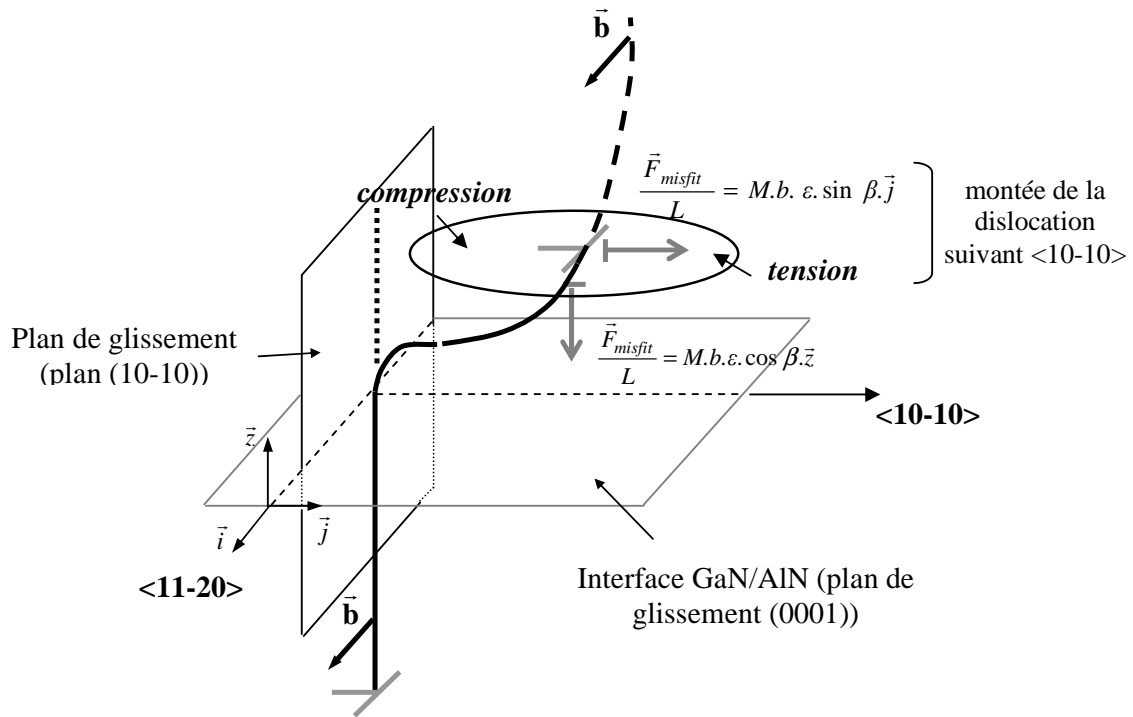


Figure III.30 : Schéma récapitulant les différents paramètres pouvant intervenir dans la courbure d'une dislocation traversante coin.

Le tableau III.7 suivant récapitule ainsi l'évolution de la courbure α de ces dislocations traversantes relevées sur les images TEM* des trois structures A, D et G :

	Echantillon A	Echantillon D	Echantillon G
1^{er} gradient	10° sur 200nm	40° sur 50nm	25° sur 450nm
2^{ème} gradient	5° sur 100nm	15° sur 350nm	5° sur 800nm
Segment L	43nm	135nm	280nm
Angle moyen α	9°	18.6°	12.6°

Tableau III.7 : Récapitulatif de l'évolution de la courbure moyenne des dislocations traversantes coins de type a relevées sur les images TEM des trois structures A ($\rho_{TD}=4.10^{10} \text{ cm}^{-2}$), D ($\rho_{TD}=1.10^{10} \text{ cm}^{-2}$), et G ($\rho_{TD}=5.10^9 \text{ cm}^{-2}$).

* Nous négligeons dans cette démarche la correction à appliquer à l'angle α induite par le fait que l'axe de zone des images MET est suivant la direction $\langle 10-10 \rangle$. Cette correction $\sim 1/\cos 30^\circ$ de l'ordre de 2-3° est dans la barre d'incertitude de la mesure de α .

Nous remarquons ainsi que la longueur totale du segment L projeté à l'interface diminue lorsque la densité de dislocations traversantes susceptibles de se courber augmente ce qui se comprend puisque, plus il y aura de dislocations, plus la contrainte relaxée pour un angle donné sera importante. Et vice versa, pour une contrainte donnée, plus la densité de dislocations diminuera, plus l'épaisseur nécessaire à la relaxation sera importante. L'évolution de l'angle moyen d'inclinaison reste plus difficile à interpréter puisqu'il dépend directement de la densité de dislocations, de la cinétique de relaxation, et donc certainement des autres mécanismes, ou encore des conditions de croissance. Des études sont en cours afin de cerner l'influence de certains paramètres tels que la température de croissance ou la vitesse de croissance sur cet angle moyen.

A partir de ces valeurs, il nous est donc possible d'estimer la déformation $\varepsilon_{xx \text{ courbure}}$ relaxée plastiquement par l'inclinaison de ces dislocations traversantes à une épaisseur h de GaN déposée pour chacune de ces structures (Figure III.31). Dans cette estimation est pris en compte le gradient de densité de dislocations durant les premiers 200nm induit par la formation de boucles comme évoqué précédemment.

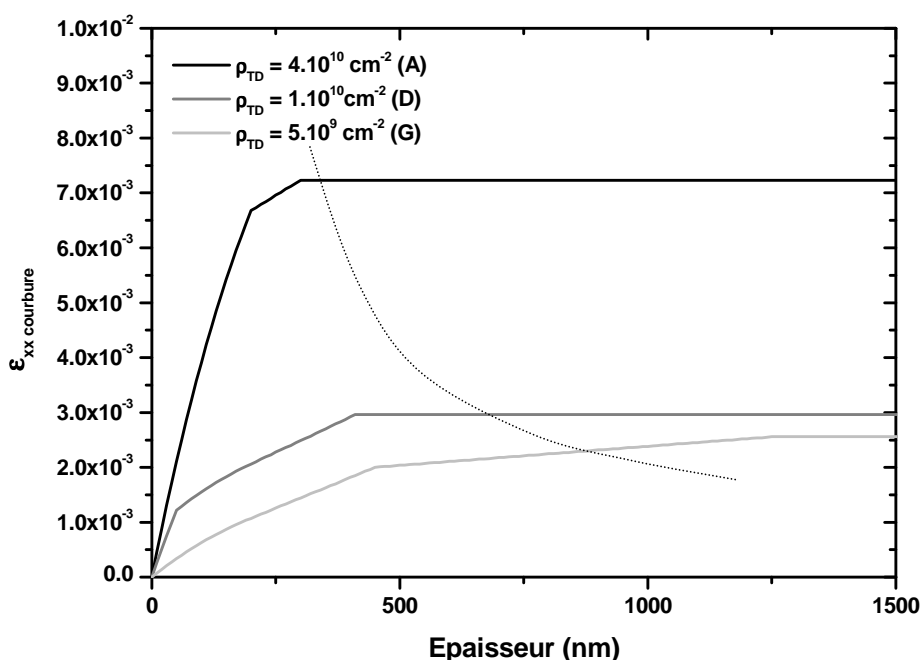


Figure III.31 : Estimation de la déformation relaxée plastiquement par la courbure des dislocations traversantes dans les structures A, D, et G.

Ces valeurs restent à nouveau relativement faibles et sont donc loin de correspondre au désaccord de paramètre de maille entre l'AlN et le GaN. La courbe en pointillés sert de guide

pour l'œil pour l'arrêt de la courbure des dislocations dans la couche. Il est d'ailleurs important de remarquer que l'arrêt de la courbure des dislocations correspond effectivement sur la figure III.25 à l'épaisseur pour laquelle la couche a atteint sa relaxation maximale. Ce système de relaxation n'est donc limité que par l'état de contrainte bi-axiale à l'épaisseur h .

III.4.2.2.4 Bilan :

Trois modes de relaxation plastique ont donc été présentés. Malgré une incertitude sur le modèle utilisé pour déterminer la contribution de la formation des boucles dans le plan de croissance, il semble relativement difficile de supposer que toute la relaxation plastique provienne de ces trois modes. Au maximum, en considérant la formation de boucles de longueur équivalente à la taille moyenne des grains et la relation suivante :

$$\varepsilon_{pl} = \Delta\varepsilon_{b<11-20>} + \varepsilon_{xxcourbure} + \varepsilon_{ilôts} \quad (\text{Eq.III.10})$$

avec ε_{pl} la déformation relaxée plastiquement, $\Delta\varepsilon_{b<11-20>}$ la déformation relaxée par les boucles, $\varepsilon_{xxcourbure}$ la déformation relaxée par la courbure des dislocations traversantes de type a et enfin $\varepsilon_{ilôts}$ la déformation relaxée en début de croissance(= 0.5%),

nous pouvons nous attendre à une relaxation totale dans le cas de l'échantillon A ($\varepsilon_{pl}=0.028$), mais uniquement de l'ordre de 75% pour les échantillons D et G.

De ce bilan, nous pouvons essayer de voir quel autre système de relaxation peut intervenir. Jusqu'alors nous avons considéré la relaxation induite par la déformation élastique du multicouche comme négligeable puisque la majorité de la contrainte est accommodée dans la forte épaisseur du substrat. Cette considération n'est néanmoins plausible que si le multicouche ne possède aucun autre moyen de relaxer la contrainte imposée par la couche de GaN. A première vue, cela est effectivement vrai puisque les défauts déjà présents dans les couches inférieures telles que les dislocations ne peuvent glisser et relaxer cette contrainte. Néanmoins, d'autres défauts dont nous avons négligé l'impact jusqu'à maintenant existent. Les images MEB de la section de chaque structure épitaxiée avec l'insertion d'alternances AlN/GaN montrent en effet la présence de fissures enterrées dans les couches inférieures (Figure 32). L'origine de ces cavités a été expliquée par J.M. Bethoux *et al* [44] comme la

conséquence de la cicatrization de fissures apparues durant la croissance de l'AlN sur le GaN afin de relaxer la contrainte extensive induite par la différence des paramètres de maille.

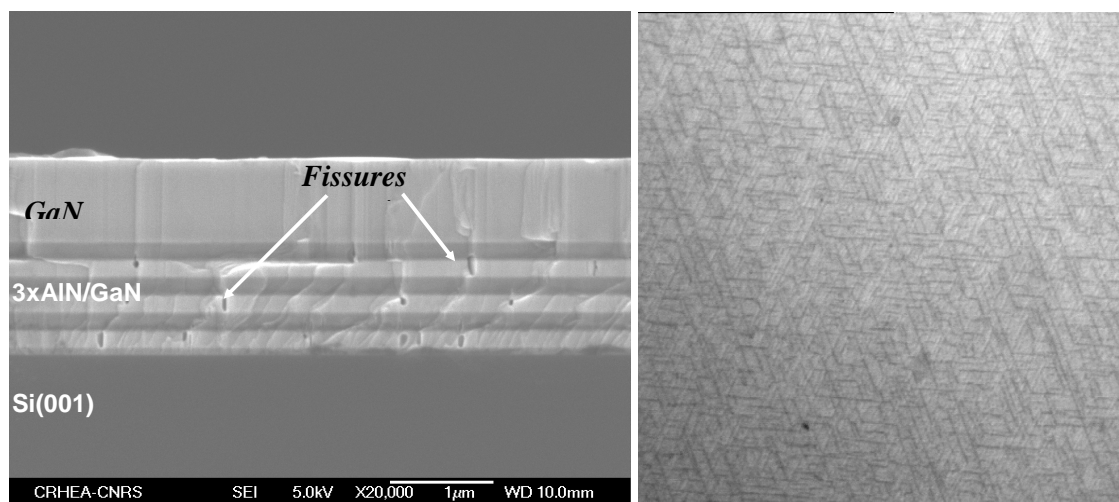


Figure III.32: A gauche : image de la section obtenue par MEB, et à droite : image de la surface obtenue par microscopie optique d'un échantillon de GaN de 800nm épitaxié sur une triple alternance AlN/GaN sur Si(001) désorienté de 6° suivant [110].

Nous pouvons ainsi penser que ces cavités vont permettre la relaxation d'une partie de la contrainte élastique induite dans le multicouche. Cette contrainte relaxée est directement reliée à la densité de fissures enterrées et atteint un seuil lorsque celles-ci ne sont plus susceptibles de se déformer.

Il est d'ailleurs intéressant, si l'on reprend l'étude de la partie 2 concernant l'influence de la désorientation, de noter que la densité de cavités est de plus en plus importante lorsque la désorientation diminue. Ainsi, la rugosité du GaN des couches intercalaires et donc sa médiocre qualité semble faciliter la formation de ces fissures. Leur contribution à la relaxation pourrait expliquer une partie de l'évolution de la contrainte résiduelle finale du GaN observée sur la figure III.15 (partie III.2.2.5).

La contribution exacte de cette relaxation ne pourra être déterminée que lorsque les différentes contributions, entre autres celle induite par la génération de boucles de dislocations, auront été corrélées à des images par microscopie électronique en transmission complémentaires.

III.4.3 Contrainte bi-axiale et fissuration des couches

Dans les parties précédentes nous avons modélisé la cinétique de relaxation au cours de la croissance sans aborder le problème de fissuration au refroidissement. D'une manière générale, la fissuration se produira si l'énergie élastique emmagasinée dans la structure par la déformation extensive dépasse l'énergie nécessaire à la formation des fissures, directement reliée à l'énergie de surface des plans (10-10) et (11-20) (voir partie I.2.1.2.2). La dernière couche d'AlN met en compression la couche épaisse finale de GaN dans le but de contrebalancer la contrainte extensive générée dans toutes les couches de la structure durant le refroidissement. Ainsi, la couche finale de GaN doit posséder une contrainte compressive sur une épaisseur suffisante pour éviter la fissuration. Par exemple, le dépôt d'une couche de GaN de 250nm sur une double alternance AlN/GaN est bien sûr en compression mais est trop fine pour limiter l'énergie élastique emmagasinée par la structure et éviter la fissuration comme cela est le cas, au contraire, pour une couche comprise entre 500nm et 800nm. La modélisation de ce phénomène n'étant pas simple compte tenu du nombre de couches dans la structure finale ainsi que de l'inhomogénéité des contraintes dans chacune, nous avons préféré définir la limite de fissuration empiriquement. Ainsi sur la figure III.33 sont répertoriées les déformations mesurées par diffraction des rayons X de couches de GaN de 800nm fissurées ou non sur une double alternance AlN/GaN. Nous remarquons que les structures fissurées possèdent une déformation extensive en surface supérieure à 0.0012 ce qui correspond à une déformation compressive d'environ - 0.0011 à température de croissance.

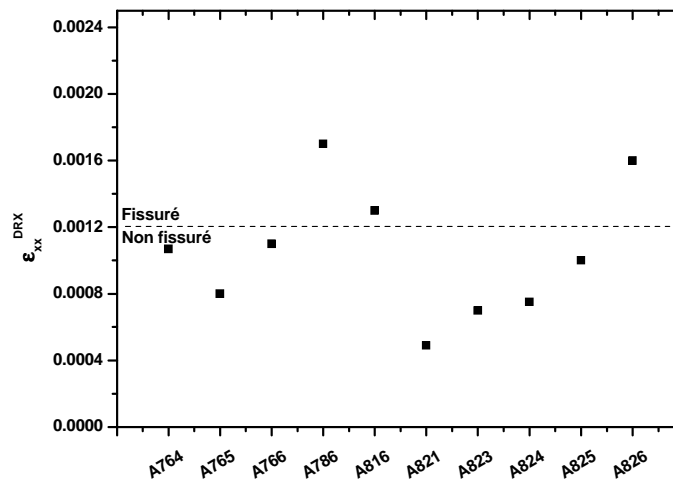


Figure III.33 : Récapitulatif des déformations évaluées par diffraction des rayons X sur plusieurs échantillons de GaN de 800nm épitaxiés sur une double alternance AlN/GaN sur Si(001).

L'évolution de l'énergie de l'exciton A déterminé par photoluminescence à 10K suit le même modèle et montre l'existence d'une limite. Ainsi, pour E_A inférieure à 3.454eV les couches de GaN sont toutes fissurées (Figure III.34).

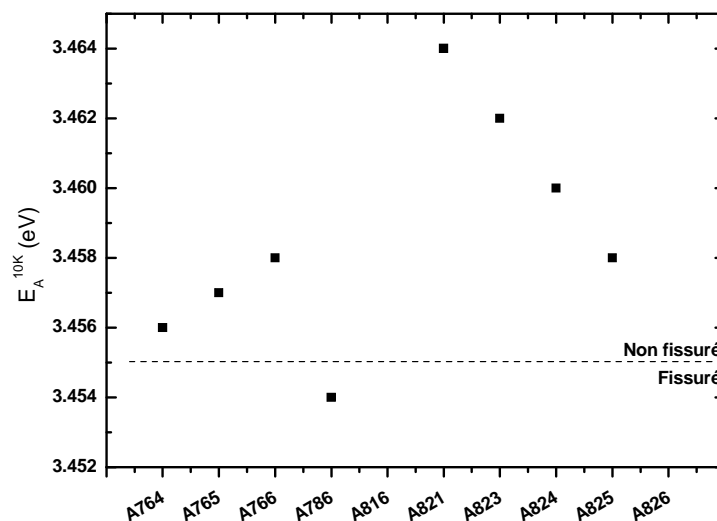


Figure III.34 : Récapitulatif des énergies de photoluminescence de l'exciton A, à 10K, sur plusieurs échantillons de GaN de 800nm épitaxiés sur une double alternance sur Si(001).

L'énergie élastique emmagasinée dans la structure totale suit la relation I.7. Nous pouvons alors comparer celle-ci à l'énergie de création de nouvelles fissures définie par la relation :

$$E_{fissure} = \frac{2 \cdot \gamma}{Z} = 1.91 J.m^{-2} \quad (\text{Eq.III.11})$$

Avec γ l'énergie de surface des plans (10-10) égale à $1.89 J.m^{-2}$ et Z un coefficient permettant de relier la diminution de l'énergie élastique de la structure, exprimée par unité de surface (0001), à l'aire d'une fissure et évalué à 1.975.

Si l'on reprend le cas de l'échantillon A766 non fissuré et que l'on considère l'épaisseur de la structure inférieure (2 alternances AlN/GaN + buffer AlN) équivalente à environ $900 nm^*$ et totalement relaxée donc avec une déformation moyenne de 0.2% à température ambiante, et que l'on estime l'épaisseur du GaN final en extension à 0.12% à 400 nm environ sur 800nm au total, nous trouvons une énergie emmagasinée de l'ordre de $1.963 J.m^{-2}$. Ce résultat est

* Rappelons que seules les couches en tension à température de croissance participeront à augmenter l'énergie élastique (extensive) emmagasinée. Ainsi, nous pouvons considérer la deuxième couche intercalaire de GaN comme ayant un effet négligeable.

effectivement assez proche de la limite définie dans l'équation III.11. En suivant cette logique « approximative », une couche de GaN telle que celle de l'échantillon A821 épitaxiée sur Si(001) 6°-off et possédant une contrainte résiduelle de 0.05%, pourrait certainement être épaissie jusqu'à 1.5µm sans fissuration.

III.4.4. Conclusions

Dans cette partie nous avons donc montré que les dislocations traversantes de type a provenant des couches inférieures jouaient un rôle prépondérant dans la relaxation plastique d'une couche de GaN déposée sur une couche d'AlN. Plus la densité de dislocations traversantes de type a est importante, plus la relaxation plastique est susceptible de s'opérer. Lors de l'épitaxie d'une couche de GaN bi-dimensionnelle sur une alternance AlN_{250nm}/GaN_{250nm} quatre systèmes de relaxation sont présents :

- le premier est obtenu par l'introduction de dislocations d'interface de type a suivant les directions <11-20> et ne dépend que de la rugosité de surface et de l'état de contrainte. Une contrainte biaxiale relativement importante semble nécessaire pour permettre ce mécanisme.
- le second est obtenu par la formation de demi-boucles de dislocations de type a par interaction des dislocations traversantes déjà présentes durant les 200-250 premiers nanomètres. Ce système difficilement quantifiable à ce stade de l'étude est une des principales origines de la diminution de la densité de dislocations traversantes à chaque interface GaN sur AlN. Son influence sur la relaxation peut être prépondérante mais dépend directement de la longueur des segments de boucles formés et ainsi des différentes interactions susceptibles de se produire entre les dislocations traversantes.
- le troisième est obtenu par la courbure des dislocations de type a suivant les directions <10-10> et dépend donc de la densité de dislocations. Son moteur est l'état de contrainte bi-axiale.
- Le quatrième et dernier est lié à la relaxation élastique induite par (ou sur) le multicouche inférieur. Sa rigidité principalement limitée par le substrat est susceptible d'évoluer suivant la densité de fissures enterrées apparues lors de la croissance des différentes sous-couches.

La multiplication des alternances AlN/GaN, et donc celle du nombre d'interfaces GaN sur AlN, permet de diminuer la densité de dislocations traversantes et ainsi de limiter la cinétique

de relaxation de la contrainte compressive. L'utilisation de deux et trois alternances lors de la croissance d'une couche de GaN sur un substrat de silicium (001) 6°-off nous a ainsi permis d'obtenir des couches non fissurées avec 2.10^{10}cm^{-2} et 1.10^{10}cm^{-2} dislocations.

Il est également important de signaler que ces systèmes de relaxation sont intimement liés au mode de croissance. En effet, celui-ci doit être bidimensionnel ou quasi-bidimensionnel. Il est assez clair qu'une rugosité trop importante au départ de la croissance du GaN entraînera une relaxation élastique rapide comme cela a pu être observée dans la partie III.2. Enfin, cela n'a pas été discuté dans cette partie, mais d'autres paramètres comme la vitesse de croissance ou encore la température de croissance auraient des influences notables sur la relaxation de la contrainte biaxiale. Il a été par exemple remarqué dernièrement qu'une élévation de la température de quelques degrés augmentait la cinétique de relaxation jusqu'à entraîner la fissuration au refroidissement [20], effet qui a également été observé sur nos échantillons.

Notons également que dans l'alternance AlN/GaN, l'AlN étant en extension sur le GaN, la différence de paramètre de maille implique une relaxation presque totale (~80%) durant les premiers nanomètres de l'AlN sur GaN. Ainsi, dans l'AlN l'effet d'annihilation des dislocations par formation de demi-boucles n'est pas observé et la densité de dislocations traversantes de type a reste identique à celle du GaN inférieur.

En Annexe B est détaillée la relaxation de la contrainte observée in situ, non pas par mesure du paramètre de maille de surface au RHEED mais par mesure de la courbure du substrat. Cette mesure intégrant à l'instant t , et donc à l'épaisseur h , l'état de contrainte de la structure totale est également un bon moyen d'étude pour comprendre l'évolution de la contrainte lors de la croissance.

III.5 Corrélations entre propriétés physiques du GaN

III.5.1. Corrélation contrainte - propriétés optiques

Dans le chapitre I, nous avons introduit la notion de potentiel de déformation défini comme la variation de l'énergie de l'exciton A en fonction de la contrainte biaxiale contenue dans le plan de croissance : $\Delta E_A/\epsilon_{xx}$. L'énergie de l'exciton A est généralement déterminée par photoluminescence à 10K et la déformation par diffraction des rayons X à 300K. La première étape indispensable est de définir la variation de l'énergie E_A s'ajoutant à la variation classique de Varshni liée aux interactions électrons – phonons et induite par la déformation générée durant le refroidissement entre 300K et 10K.

Pour ce faire, une étude en température par photoluminescence a été réalisée sur une structure composée d'une couche de GaN de 800nm épitaxiée sur une double alternance AlN/GaN et un substrat de silicium (001) désorienté de 6° suivant la direction [110] comme cela avait pu être fait sur Si(111). En surface de cette structure une barrière en $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ de 25nm a été déposé ; néanmoins nous considérerons que son effet est négligeable sur l'énergie de photoluminescence du bord de bande de GaN et sur l'état de contrainte mesuré en DRX.

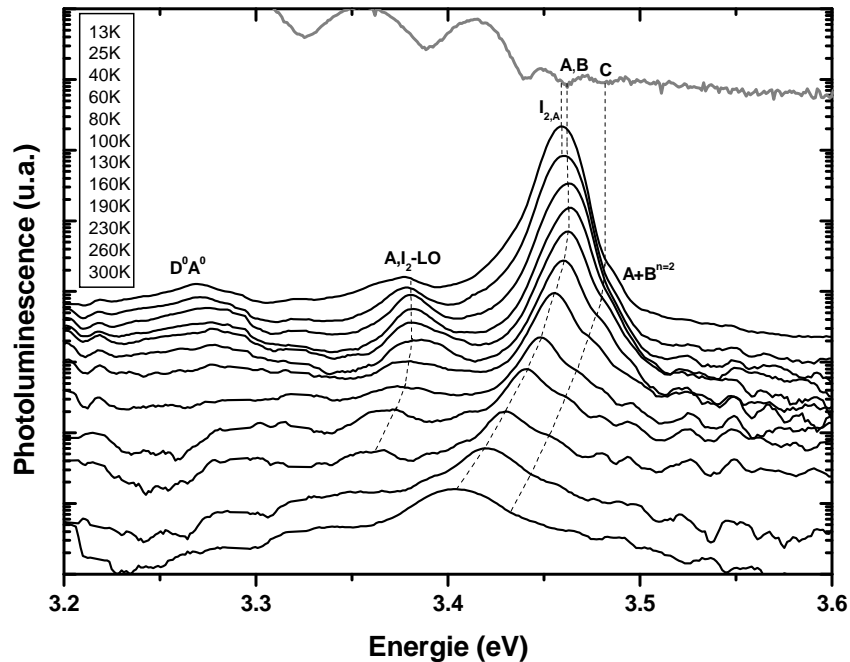


Figure III.35 : Photoluminescence en température d'un film de GaN déposé sur un substrat de silicium (001) désorienté de 6° suivant [110]. Pour plus de clarté les spectres ont été décalés verticalement.

La figure III.35 représente ainsi l'évolution du spectre de photoluminescence entre 13K et 300K. La réflectivité réalisée à 13K permet de définir la position des excitons A, B, C et $I_{2,A}$. L'état de contrainte est tel, dans ce cas, que les émissions des excitons A et B sont confondues (Figure I.5). Comme on l'observe habituellement sur le GaN EJM, l'émission de photoluminescence est dominée par celle de l'exciton A lié au donneur neutre $I_{2,A}$ jusqu'à 80K (on parle alors de localisation) puis par celle de l'exciton A libre jusqu'à température ambiante. A T=13K, les répliques phonons des excitons I_2 et A sont observées à environ 86meV mais sont difficiles à discerner. Le rapport $\frac{I_{I_2}}{I_{I_2-LO}}$ qui correspond aux valeurs habituellement répertoriées est égal à environ 500 (après correction du fond continu). Enfin, à T=13K, l'énergie de l'exciton A est évaluée à 3.462eV par réflectivité, tandis que l'état de contrainte biaxiale est estimé, par diffraction des rayons X à 300K, à 0.05% en tension. La largeur à mi-hauteur est d'environ 14meV (certainement limitée par un élargissement inhomogène lié à cet état de contrainte).

Afin de remonter à la variation de l'énergie de l'exciton A, liée à la température et au coefficient de dilatation du silicium, l'évolution de l'énergie du maximum du pic d'émission du bord de bande du GaN a été représentée sur la figure III.36 :

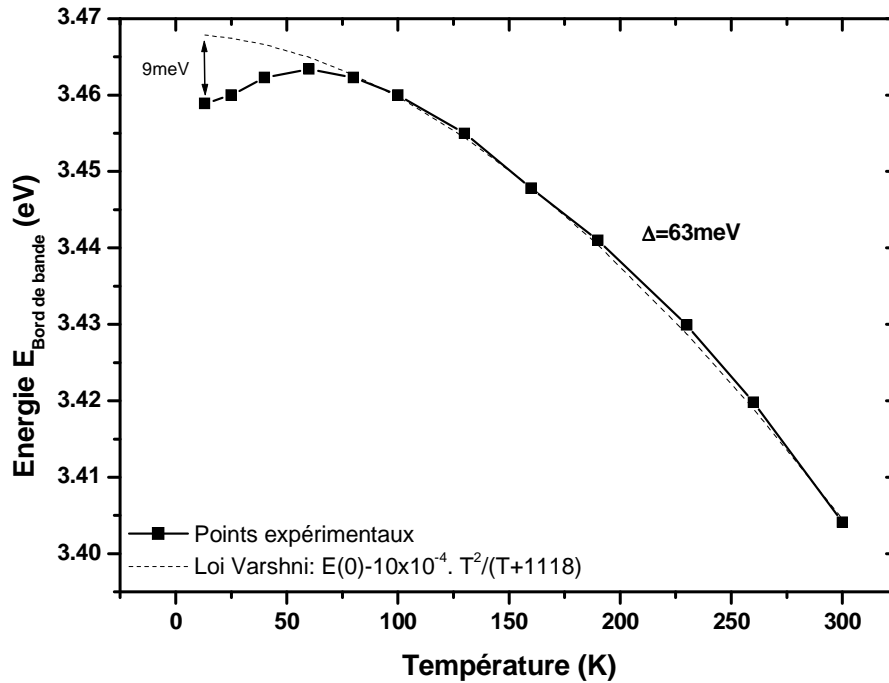


Figure III.36 : Evolution de l'énergie du maximum du pic d'émission du bord de bande de GaN entre 13K et 300K.

Cette évolution peut être simulée par une loi de Varshni (Eq.I.4) avec $E(0) = 3.468\text{eV}$, $\alpha=10.10^{-4}$ et $\beta=1118$. Nous trouvons alors une énergie de localisation de 9meV pour l'exciton A lié au donneur, ce qui est relativement important devant les valeurs habituelles (6meV). Néanmoins, il ne faut pas oublier que nous avons une incertitude non négligeable sur la valeur de la température ($\pm 2\text{K}$) et sur la valeur du pic d'émission ($\pm 1,5\text{meV}$). La variation totale entre 10K et 300K de l'énergie de l'exciton A peut être alors estimée à 63meV . Cette valeur doit être comparée à celle obtenue sur les substrats usuels. Ainsi, la variation du gap de GaN est évaluée sur saphir à 72meV , sur 6H-SiC à 62meV [45] et sur $\text{Si}(111)$ à 60meV [46]. Ainsi, le décalage habituel considéré lors du passage de 300K à 10K entre le GaN sur saphir et sur $\text{Si}(111)$ ou SiC est de $\sim 10\text{meV}$, dans notre cas, nous prendrons 9meV .

Il est donc possible de définir la valeur du potentiel de déformation de nos échantillons épitaxiés par EJM sur $\text{Si}(001)$, en regroupant la variation de l'énergie de l'exciton A à 10K en fonction de la déformation mesurée à 300K par diffraction des rayons X. La figure III.37 représente ainsi cette variation avec la valeur de E_A mesurée directement par photoluminescence et réflectivité à $10\text{-}13\text{K}$.

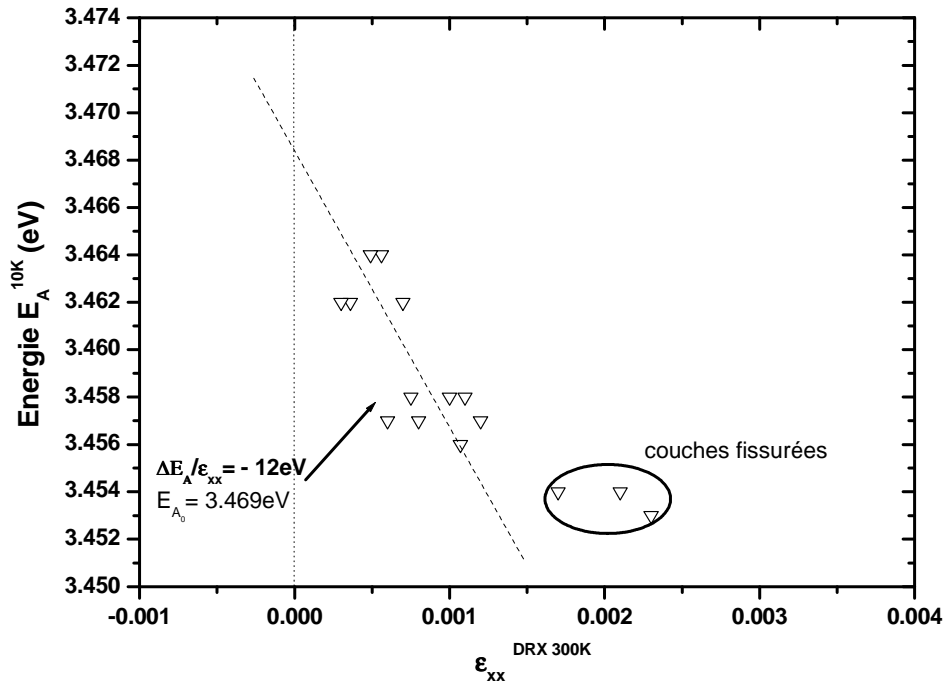


Figure III.37 : Evolution de l'énergie de l'exciton A à 10K en fonction de la déformation mesurée par DRX à 300K pour des structures $\text{Al}_{0.23-0.27}\text{Ga}_{0.77-0.73}\text{N}/\text{GaN}$ épitaxiées sur $\text{Si}(001)$.

Le potentiel de déformation et la relation reliant la contrainte à 300K et l'énergie de l'exciton A mesurée à 10K sont alors :

$$\frac{\partial E_A^{10K}}{\partial \epsilon_{xx}} = -12 \text{ eV} \text{ et } E_A^{10K} = 3.469 - 12 \cdot \epsilon_{xx} \quad (\text{Eq.III.12})$$

Il est intéressant de noter que lorsque la couche est fissurée, les valeurs de E_A mesurées ne sont plus sur la droite. Cela peut éventuellement s'expliquer par le fait que la structure relaxe une partie de la contrainte générée par le substrat lors du passage de 300K à 10K par les fissures déjà formées à 300K. Enfin, la valeur E_A du GaN relaxé est de 3.469eV soit effectivement 9meV en dessous de la valeur théorique du GaN relaxé sur saphir. Pour retrouver la loi de variation $E_A^{300K} = f(\epsilon_{xx}^{300K})$ il suffit d'ajouter 63meV à la valeur à 10K.

Pour conclure cette partie, la figure III.38 représente les coordonnées $[\epsilon_{xx}^{300K}; E_A^{10K}]$ de nos structures de GaN épitaxiées sur Si(001), mais également d'autres structures référencées sur les substrats classiques de saphir, SiC ou Si(111) avec les corrections permettant d'avoir le saphir comme référence.

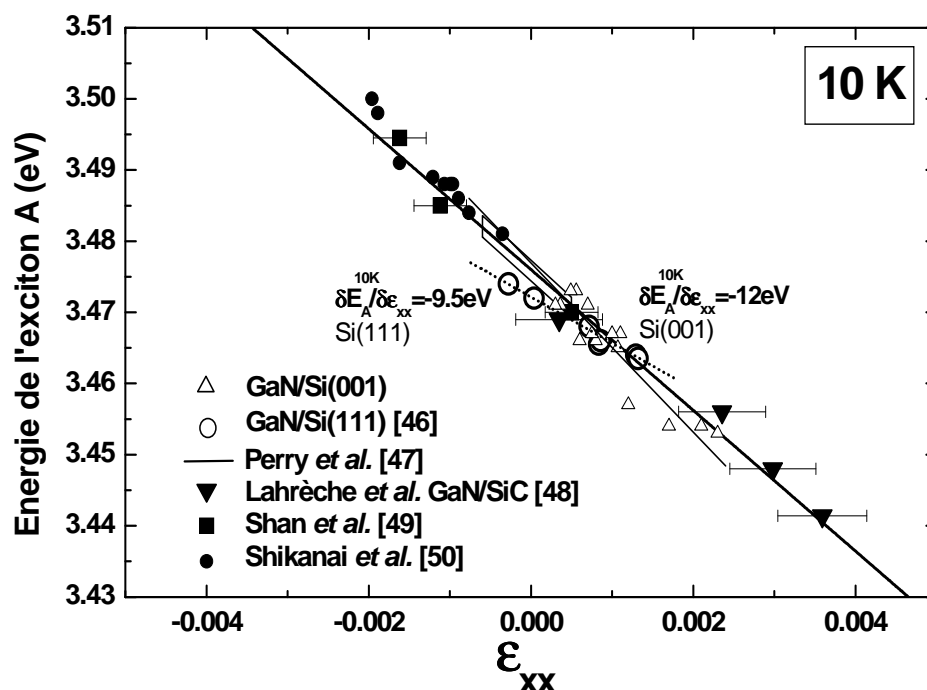


Figure III.38: Energie de l'exciton A déterminée à 10K par photoluminescence en fonction de la déformation biaxiale ϵ_{xx} mesurée par diffraction des rayons X à 300K de couches de GaN épitaxiées sur les principaux substrats [46,47,48,49,50] (avec le saphir comme référence).

III.5.2. Corrélation twist – densité de dislocations

Depuis le début de ce chapitre, la préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission étant relativement lourde, nous avons souvent été amenés à déterminer la densité de dislocations en cumulant deux techniques d'analyse qui sont l'AFM et la diffraction des rayons X. En effet, si l'on connaît la taille des grains et le twist moyen entre ces grains, il est possible de remonter à la densité de dislocations traversantes de type a comme cela est présenté dans l'annexe A. Notons à nouveau qu'il s'agit des dislocations traversantes prépondérantes dans les couches de GaN obtenues sur silicium et en particulier sur silicium (001). Cette méthode permet ainsi d'obtenir des valeurs relativement fiables et assez proches de celles obtenues par MET. Néanmoins, dans notre cas il serait encore plus intéressant de pouvoir remonter à cette densité de dislocations sans être obligé de passer par la détermination de la taille des grains qui n'est pas toujours facile par AFM et qui demande l'utilisation d'un recuit sous ammoniac pour éliminer la rugosité cinétique néfaste au contraste des images. La figure III.39 récapitule l'évolution de la densité de dislocations traversantes de type a déterminée par la méthode précédente, ou dans quelques cas, par MET en fonction de la largeur à mi-hauteur de la réflexion asymétrique (30-32) d'un certain nombre de couches de GaN épitaxiées sur silicium (111) ou (001). Pour ces derniers, nous n'avons pas pris en compte les couches de GaN présentant deux orientations tournées de 90°. Rappelons également que d'après les observations de la partie III.2.2.3 la taille des grains dépendrait également du premier stade de nucléation, cet effet semble tout de même « négligeable » dans ce modèle au vu de la figure III.39 et de l'ordre de précision recherché dans un tel modèle.

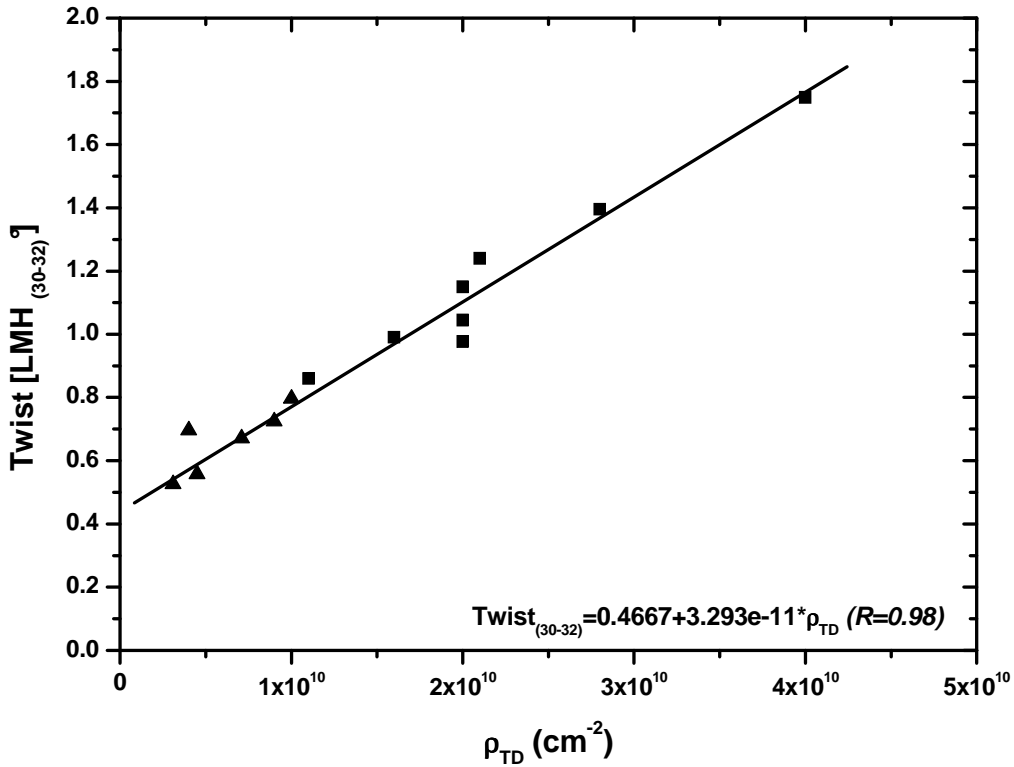


Figure III.39 : Evolution du twist moyen déduit par diffraction des rayons X de la largeur à mi-hauteur de la rocking curve de la raie asymétrique (30-32) du GaN en fonction de la densité de dislocations traversantes de type a. (▲) couches de GaN épitaxiées sur Si(111) ; (■) couches de GaN épitaxiées sur Si(001) 5-6° off.

D'après cette figure, l'évolution est donc linéaire, et il est alors possible de déterminer une loi de variation empirique de la densité de dislocations traversantes de type a en fonction du twist moyen :

$$\rho_{TD(\text{cm}^{-2})} = \frac{\text{twist}_{(30\bar{3}2)} - 0.467}{3.293 \cdot 10^{-11}} \quad (\text{Eq.III.13})$$

Au vu de cette loi empirique, il est assez troublant de trouver une ordonnée à l'origine non nulle. En effet, on ne peut pas penser qu'un matériau parfait sans dislocation possède un twist moyen de 0.47° et non 0°. Cette valeur est d'autant plus surprenante que pour des films de GaN déposés sur saphir avec une densité de dislocations de l'ordre de $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ la largeur à mi-hauteur de la raie (30-32) est de l'ordre de 0.1-0.14°. Il est tout de même possible de l'expliquer. Effectivement, la densité de dislocations traversantes de type a et donc le twist moyen diminuent par le jeu des empilements successifs et de l'épaississement de la structure; néanmoins ces couches inférieures twistées sont susceptibles d'induire une contrainte

élastique sur les couches de surface. On peut parler de grains twistés « élastiquement ». De plus, le faisceau X diffractant dans la structure jusqu'au substrat, il n'est pas étonnant d'intégrer la réponse des premières couches. Enfin, dans la gamme des 10^9 cm^{-2} dislocations, les grains sont également de plus petites tailles (comparé à la gamme des 5.10^8 cm^{-2}) et pourraient générer un élargissement de la rocking curve. Néanmoins, il faut être prudent sur la valeur de cette ordonnée à l'origine puisqu'elle dépendra certainement de l'épaisseur totale de la structure, variable qui n'a pas été prise en compte dans la figure III.39.

En couplant cette équation à la relation théorique reliant la densité de dislocations traversantes (ρ_{TD}), le twist (α) et la taille des grains (d_0) définie en annexe A par :

$$\rho_{TD} = A \cdot \frac{1}{b} \cdot \sin \alpha \cdot \frac{1}{d_0} \quad (\text{Eq.III.14})$$

$$\text{avec } A = 1,55$$

nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{\alpha - 0.467}{\sin \alpha} = B \cdot \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{d_0} \quad (\text{Eq.III.15})$$

$$\text{avec } B = 5,1.10^{-11} \text{ } ^\circ.\text{cm}^2$$

Les valeurs expérimentales de tailles de grains respectent plutôt bien cette dernière relation comme représenté sur la figure III.40 . Il est alors confirmé que la taille de grains et le twist sont bien dépendants l'un de l'autre en première approximation si l'on néglige l'effet de désorientation du substrat.

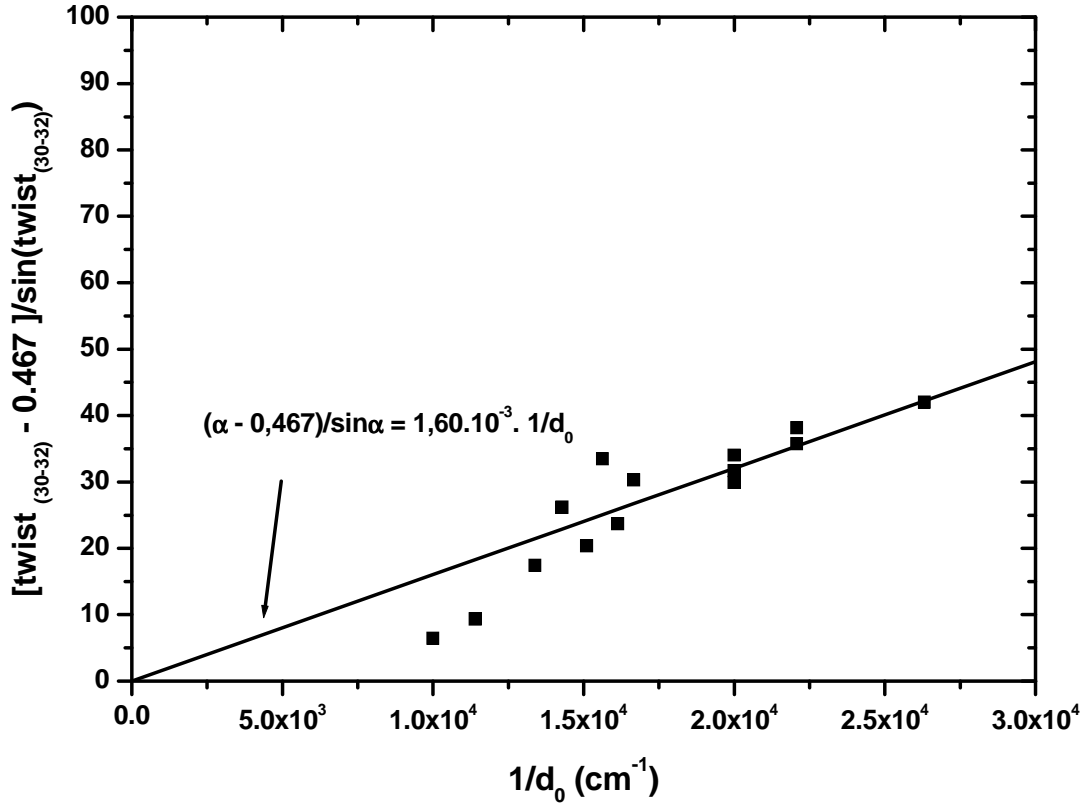


Figure III.40 : Evolution du twist moyen du film de GaN en fonction de la taille des grains.

Nous remarquons tout de même une légère déviation vers les twists de faible valeur ($< 0.6^\circ$). Celle-ci peut provenir de l'incertitude sur les mesures de taille de grains qui devient relativement importante pour une densité de dislocations inférieures à $1.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ mais également de ce que nous disions précédemment, c'est-à-dire que la valeur de l'ordonnée à l'origine devient alors très sensible à la structure des échantillons et peut certainement varier entre 0.4° et 0.5° .

III.5.3. Corrélation propriétés optiques – densité de dislocations

Il est également intéressant de voir que la largeur à mi-hauteur du pic d'émission du bord de bande du GaN déduite des spectres de photoluminescence à 10K semble devenir stable aux alentours de 16meV lorsque la densité de dislocations dépasse $2.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (Figure III.41). Cette tendance était déjà observée par Frank Natali et Hacène Lahrèche.

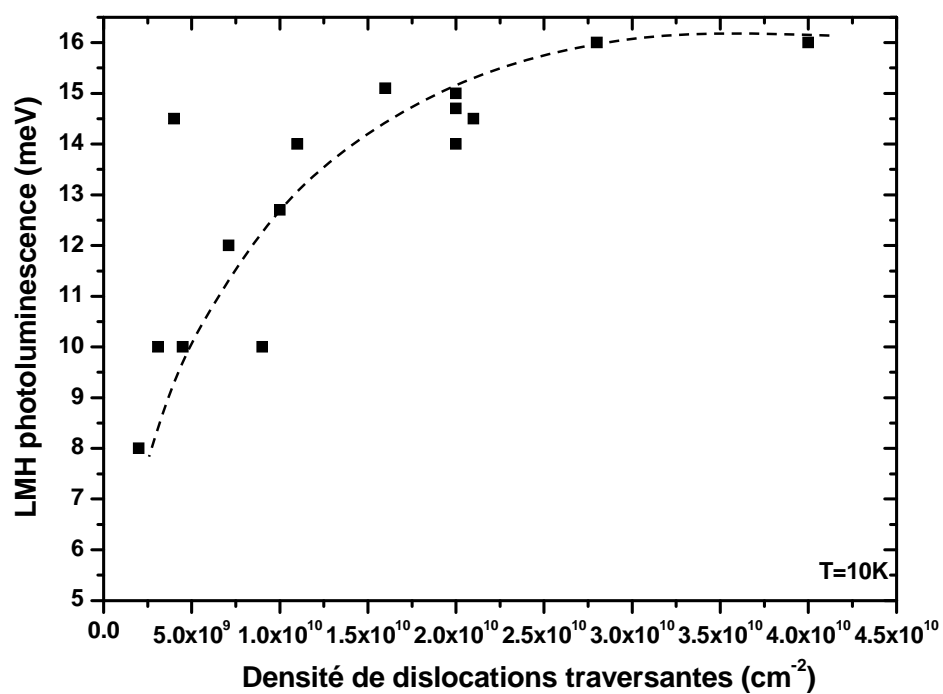


Figure III. 41 : Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic d'émission du bord de bande de couches de GaN épitaxiées sur Si(111) et Si(001) obtenue par photoluminescence (à 10K) sur une gamme de densité de dislocations traversantes allant de 2.10^9 cm^{-2} à $4.10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

III.6. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de détailler les 4 points « clefs » qui ont permis la croissance d'hétérostructure à base de GaN sur Si(001), et en particulier de type HEMT, avec des propriétés structurales et électriques proches de celles obtenues sur Si(111) comme nous le verrons dans le chapitre V suivant.

Le premier consiste en la préparation de surface ex situ sous hydrogène qui a pour principale conséquence de diminuer la présence de la seconde orientation désorientée de 30° (GaN_{SA}) induite par la présence des deux types de terrasses T_A et T_B détaillée au chapitre II.

Le second est relié au choix de la désorientation du substrat de silicium (001) suivant la direction [110]. Ainsi nous avons pu remarquer qu'il était préférable d'utiliser des substrats désorientés d'au moins 5° à 6° suivant [110] pour obtenir un bon compromis entre densité de dislocations traversantes ($\rho_{\text{TD}} \sim 2.10^{10} \text{cm}^{-2}$ sur 2 alternances AlN/GaN, $\rho_{\text{TD}} \sim 1.10^{10} \text{cm}^{-2}$ sur 3 alternances AlN/GaN), rugosité, propriétés optiques et état de contrainte. L'obtention de couches non fissurées de 800nm sur substrat de silicium (001) désorienté de 6° à 2° est également un point à ne pas négliger en vue d'une intégration dans la microélectronique. En effet, l'utilisation de substrats faiblement désorientés ($\sim 0.5^\circ$) est préférable pour éviter les courants de fuites dans les technologies MOS. Il est également intéressant de noter que la qualité de la couche dépend de deux paramètres indissociables : la taille de grains et la mosaïcité. Ces deux effets se compensent en fonction de la désorientation du substrat puisque la taille des grains a tendance à diminuer avec l'augmentation de la désorientation tandis que la mosaïcité diminue. Il s'ensuit une évolution de la densité de dislocations dans la matrice (=orientation majoritaire GaN_{SB}) non triviale et trompeuse de la qualité réelle puisque celle-ci diminue lorsque la désorientation diminue ce qui va à l'encontre de ce qui est attendu. Bien sûr par dessus cela, il ne faut pas négliger les dislocations et défauts induits par les domaines désorientés qui tendent à rétablir la logique. Enfin, la relation épitaxiale $\langle 0-110 \rangle \text{GaN} // [110]\text{Si}$ et donc la dénomination « SB » de l'orientation majoritaire est respectée.

Le troisième point est le confortement de la nécessité d'une pré-exposition à l'ammoniac de la surface de silicium lors de l'étape de nucléation. La nucléation par pré-exposition à l'aluminium entraîne une couche fissurée et de moins bonne qualité cristalline.

Le quatrième point est basé sur l'insertion d'alternances AlN/GaN afin de diminuer la densité de dislocations d'un facteur 2 à chaque alternance, et d'empêcher la fissuration des couches lors du refroidissement induit par la différence de coefficient d'expansion thermique entre le silicium et le GaN. Cela nous a ainsi permis de mettre en évidence la relation entre la

relaxation de la contrainte compressive dans le GaN induite par l'alternance AlN/GaN et la densité de dislocations traversantes. Enfin, nous avons pu proposer un modèle en trois étapes de la relaxation des couches de GaN en fonction de la densité de dislocations : la première étant l'introduction de dislocations d'interface de type a, facilitée par la rugosité présente durant les premiers stades de la croissance du GaN sur l'AlN ; la seconde étant la formation de demi-boucles de dislocations de type a, origine principale de la diminution de la densité de dislocations ; puis la troisième étant la courbure partielle de dislocations de type a suivant les directions $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. A ce modèle, adapté à une croissance bidimensionnelle, doit s'ajouter la possibilité de relaxer la contrainte élastiquement par la présence de fissures enterrées induites dans le multicouche durant la croissance.

Références chapitre III

- [1] F. Semond, Y. Cordier, N. Grandjean, F. Natali, B. Damilano, S. Vézian, J. Massies ; phys stat sol (a), **188** N°2, 501-510 (2001)
- [2] F. Natali, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis (2003)
- [3] V. Lebedev, J. Jinschek, J. Kräußlich, U. Kaiser, B. Schröter, W. Richter, Journal of Crystal Growth, **230**, 426-431(2001)
- [4] Fabrice Semond et al, US patent 2003/0136333
- [5] K.Kitahara and O. Ueda, Jap. J. Appl. Phys. **33**, L1571-L1573 (1994)
- [6] M.C. Flowers, N.B.H. Jonathan, Y. Liu, A. Morris, J. Chem. Phys. **99**, 7038 (1993)
- [7] C.C. Cheng and J.T. Yates, Phys. Rev. B **43**, 4041 (1991)
- [8] M. Niwano, M.Terashi and J. Kuge, Surf. Sci. **420**, 6-16 (1999)
- [9] P. Gupta, V.L. Colvin and S.M. George, Phys. Rev. B **37**, 8234 (1988)
- [10] S.M. Gates, R.R. Kunz and M. Greenlief, Surf. Sci. **207**, 364-384 (1989)
- [11] K.Kato, T. Ide, T. Nishimori and T. Ichinokawa, Surf. Sci. **207**, 177-185 (1988)
- [12] G. Schulze and M.Henzler, Surf. Sci. **124**, 450 (1983)
- [13] S.Vézian, F.Natali, F.Semond, and J. Massies, Phys. Rev. B **69**, 125329 (2004)
- [14] A. Le Louarn, Thèse de doctorat, Annexe B, Université de Nice Sophia-Antipolis (2006)
- [15] F. Natali, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis (2003), chap.II
- [16] R.Liu, A.Bell, F.A. Ponce, C.Q. Chen, J.W. Yang, M.A. Khan, Appl. Phys. Lett. **86**, 021908 (2005)
- [17] Q.K. Xue, Q.Z. Xue, S. Kuwano, K. Nakayama, T. Sakurai, I.S.T. Tsong, X.G. Qiu, Y. Segawa, Journal of Crystal Growth **229**, 41-47 (2001)
- [18] H. Lahrèche, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis, p144-145 (2000)
- [19] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennégues, J. Massies, P. Gibart ; Mat. Sci. Eng. **B50**, 97-104 (1997)
- [20] Y. Cordier, N. Baron, F. Semond, J. Massies, M. Binetti, B. Henninger, M. Besendahl, T. Zettler; Journal of Crystal Growth **301-302**, 71-74 (2007)
- [21] T. Böttcher, S. Einfeldt, S. Figge, R. Chierchia, H. Heinke, D. Hommel, J.S. Speck, App. Phys. Lett. **78**, 1976 (2001)
- [22] S.Raghavan and J.M. Redwing, J. Appl. Phys. **96**, N°5,pp 2995-3003 (2004)
- [23] S. Haerne, E.Chason, J. Han, J.A. Floro, J. Hunter, H. Amano, I.S.T. Tsong ; Appl. Phys. Lett. **74**, pp 356-358 (1999)

- [24] S. Raghavan, X. Weng, E.Dickey, J.M. Redwing, Appl. Phys. Lett. **88**, 041904 (2006)
- [25] E. Feltin, B. Beaumont, M. Laügt, P. De Mierry, P. Vennéguès, H. Lahrèche, M. Leroux, P. Gibart, App. Phys. Lett. **79**, pp 3230-3232 (2000)
- [26] H.Amano, M. Iwaya, T. Kashima, M. Katsuragawa, I. Akasaki, J. Han, S. Hearne, J. A. Floro, E. Chason and J. Figiel, Jap. J. Appl. Phys. **37**, pp. L1540-1542 (1998)
- [27] A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez, A. Alam, M. Heuken and A. Krost, Jap. J. Appl. Phys, **39**, pp. L1183-L1185 (2000)
- [28] E. Feltin, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis, chap. II, fig II.20 (2003)
- [29] A. Bourret, C. Adelmann, B. Daudin, J.L. Rouvière, G. Feuillet, G. Mula ; Phys. Rev. B, **vol 63**, 245307 (2001)
- [30] G. Feuillet, B.Daudin, F. Widmann, J.L. Rouvière and M. Arlery, Journal of Crystal Growth **189/190**, 142-146 (1998)
- [31] R. Langer, Thèse de doctorat, Université de Joseph Fourier - Grenoble, (2000)
- [32] E. Feltin, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis, chap. II, (2003)
- [33] A.E. Romanov and J.S. Speck , Appl. Phys. Lett. **83**, 2569 (2003)
- [34] E. Feltin, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis, p120-122 (2003)
- [35] S.L. Sahonta, M.Q. Baines, D. Cherns, H. Amano and F.A. Ponce, Phys. Stat. Sol. (b) **234**, N°3 , 952-955 (2002)
- [36] P. Cantu, F. Wu, P. Waltereit, S. Keller, A.E. Romanov, U.K. Mishra, S.P. DenBaars and J.S. Speck ; Appl. Phys. Lett **83**, 674-676 (2003)
- [37] D.M. Follstaedt, S.R. Lee, P.P. Provencio, A.A. Allerman, J.A. Floro, and M.H. Crawford, Appl. Phys. Lett. **87**, 121112 (2005)
- [38] P. Cantu, F. Wu, P.Waltereit, S.Keller, A.E. Romanov, S.P. DenBaars, and J.S. Speck, J. Appl. Phys. **97**, 103534 (2005)
- [39] Franck Natali, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis, chap. III (2003)
- [40] H.Brune, K. Bromann, H. Röder, K. Kern, J. Jacobsen, P. Stoltze, K. Jacobsen, J. Nørskov, Phys. Rev. B **52**, R14380 (1995)
- [41] M. Shroeder and D. E. Wolf, Surf. Sci. **375**, 129 (1997)
- [42] C. Ratsch and A. Zangwill, Appl. Phys. Lett. **63**, 2348 (1993)
- [43] M. Benaissa, P. Vennéguès, O. Tottereau, L. Nguyen and F. Semond ; Appl. Phys. Lett. **89**, 231903 (2006)
- [44] J.M. Bethoux, P. Vennéguès, F. Natali, E. Feltin, O. Tottereau, G. Nataf, P. De Mierry and F. Semond, J. Appl. Phys. **94**, n°10, pp6499-6507 (2003)

- [45] H. Lahrèche, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis, (2000)
- [46] E. Feltin, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia Antipolis, (2003)
- [47] W.G. Perry, T. Zheleva, M.D. Bremser, R.F. Davis, W. Shan, J.J. Song, J. Electron. Mater. **26**, 224 (1997)
- [48] H. Lahrèche, M.Leroux, M.Laügt, M. Vaille, B. Beaumont, P. Gibart, J. Appl. Phys. **87**, 577 (2000)
- [49] W. Shan, R. J. Hauenstein, A. J. Fisher, J.J. Song, W. G. Perry, M. D. Bremser, R. F. Davis, B. Goldenberg; Phys. Rev. B **54**, 13460 (1996)
- [50] A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino, S. Nakamura, J. Appl. Phys. **81**, 417 (1997)

CHAPITRE IV : Croissance de GaN sur Si(001) par EPVOM

Pour cette étude, nous avons pu tirer avantage des optimisations réalisées au laboratoire durant les 10 dernières années sur la croissance d'hétérostructures à base de GaN sur l'orientation (111) du silicium. Comme nous avons pu l'évoquer dans la première partie, les croissances par EPVOM ont été réalisées dans un réacteur horizontal AIXTRON – 200 modifié pour la croissance de GaN. L'ammoniac est utilisé comme précurseur de l'élément N, tandis que le gallium et l'aluminium sont obtenus à partir du triméthylgallium (TMGa) et du triméthylaluminium (TMAI). Le gaz vecteur est un mélange H_2/N_2 . Avant de développer l'étude, il est important de rappeler certaines caractéristiques de ce réacteur qui ont eu toute leur importance. La première concerne la mesure de la température de l'échantillon. En effet, l'échantillon est placé sur un satellite qui, pour permettre sa rotation, n'est pas en contact direct avec le suscepteur en graphite, qui rappelons-le est l'élément chauffé par induction et régulé en température. La température du satellite dépend ainsi directement de la pression et des gaz utilisés lors de la croissance. Celle-ci peut ainsi être jusqu'à 100-150°C inférieure à la température de consigne lorsque l'on travaille à des pressions de l'ordre de 100 à 50mbar. De ce fait, pour être rigoureux il est important de ne pas considérer les températures qui seront données dans cette partie comme les températures « réelles » du substrat. La deuxième caractéristique, plus pénalisante lors de l'optimisation d'un procédé de croissance, est l'impossibilité d'adapter un système de réflectivité compte tenu de la géométrie du réacteur ; ceci empêche toute mesure de vitesse ou de contrôle de rugosité durant la croissance. Il est également important de souligner la faible stabilité des paramètres du bâti d'épitaxie qui a rendu relativement difficile l'exploitation des différentes études engagées.

Comme nous avons pu le dire au début de ce chapitre, deux études concernant la croissance de GaN sur substrat de silicium (111) ont été réalisées au laboratoire avant le début de cette thèse. La première par ordre chronologique a été effectuée par H. Lahrèche sur ce même réacteur et a ainsi donné lieu à la réalisation de couches non fissurées par l'insertion de super-réseaux AlN/GaN [1] ; la seconde, effectuée sur un autre réacteur, cette fois-ci vertical (et développé au CRHEA), par E. Feltin, a permis l'obtention de couches de GaN de très bonne qualité cristalline non fissurées par optimisation des super-réseaux [2] et la réalisation de diodes électroluminescentes de qualité [3]. Dans le même temps, pour situer ces résultats au niveau international, une équipe allemande située à Magdeburg et dirigée par le Pr. A.Krost, a également obtenu de très bons résultats en utilisant une approche différente,

puisque cette fois, la contrainte était contrôlée par l'insertion de fines couches d'AlN déposées à basse température [4]. Cette même équipe s'est d'ailleurs également lancée, en même temps que le CRHEA, dans l'étude de la croissance de GaN sur Si(001), en vue, principalement, de l'intégration de composants optoélectroniques.

L'étude qui suit est une étude préliminaire permettant d'appréhender les différents problèmes de la croissance de structures de GaN sur l'orientation (001) du silicium.

Comme dans le chapitre précédent, nous montrerons l'influence de la présence des deux types de reconstruction en surface du silicium, induite par une rotation de 90° des liaisons pendantes à chaque marche atomique, sur le mode de croissance du GaN. Ainsi, une étude de l'influence de la désorientation du substrat a été menée comme pour la croissance EJM. Dans le même temps, l'influence de différentes préparations, avant la croissance, telles que le recuit à haute température (HT) sous ultra-vide ou la préparation sous H₂, définies dans le chapitre II, a été évaluée. Enfin, nous listerons les différents paramètres de croissance optimisés jusqu'à ce jour, en pointant les problèmes importants à résoudre.

IV.1. Relation épitaxiale et structure cristalline

Tout comme nous avons pu le spécifier dans l'introduction du chapitre III, au démarrage de cette étude, le but n'était pas de réaliser forcément des structures à base de GaN en phase wurtzite mais d'évaluer la faisabilité de la croissance de ce GaN sur la face (001) du silicium.

Avant de développer le travail d'optimisation réalisé avec cette autre technique de croissance, cette partie a pour principal objectif de répondre à trois questions fondamentales qui se posent lors de la mise au point d'un procédé de croissance sur un nouveau substrat, et, qui plus est, sur un substrat de symétrie différente de la phase stable du matériau que l'on souhaite épitaxier :

- quelle sera la phase majoritaire du matériau déposé ?
- quelle sera sa relation épitaxiale avec le substrat ?
- et dans le cas d'un matériau piézoélectrique possédant une polarisation spontanée, comme le GaN ou l'AlN, quelle sera sa polarité ?

Pour ce faire, des mesures de diffraction des rayons X, et de microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur des couches simples de GaN possédant une épaisseur

comprise entre 500nm et 1µm et épitaxiées sur Si(001) par l'intermédiaire d'un buffer AlN déposé à haute température (1150°C). Le choix de ce type de buffer est historique comme nous le développerons dans la partie IV.4.1.

IV.1.1 Structure cristalline et relation épitaxiale

Le premier point important est l'obtention, tout comme sur Si(111), d'une couche de GaN de phase wurtzite possédant, dans notre cas, un axe de croissance unique suivant l'axe \bar{c} [0001]. Les scans en $\theta:2\theta$, réalisés sur des substrats nominaux ou désorientés, confirment bien la présence d'une orientation cristalline unique sans présence d'AlN ou de GaN cubique (Figure IV.1).

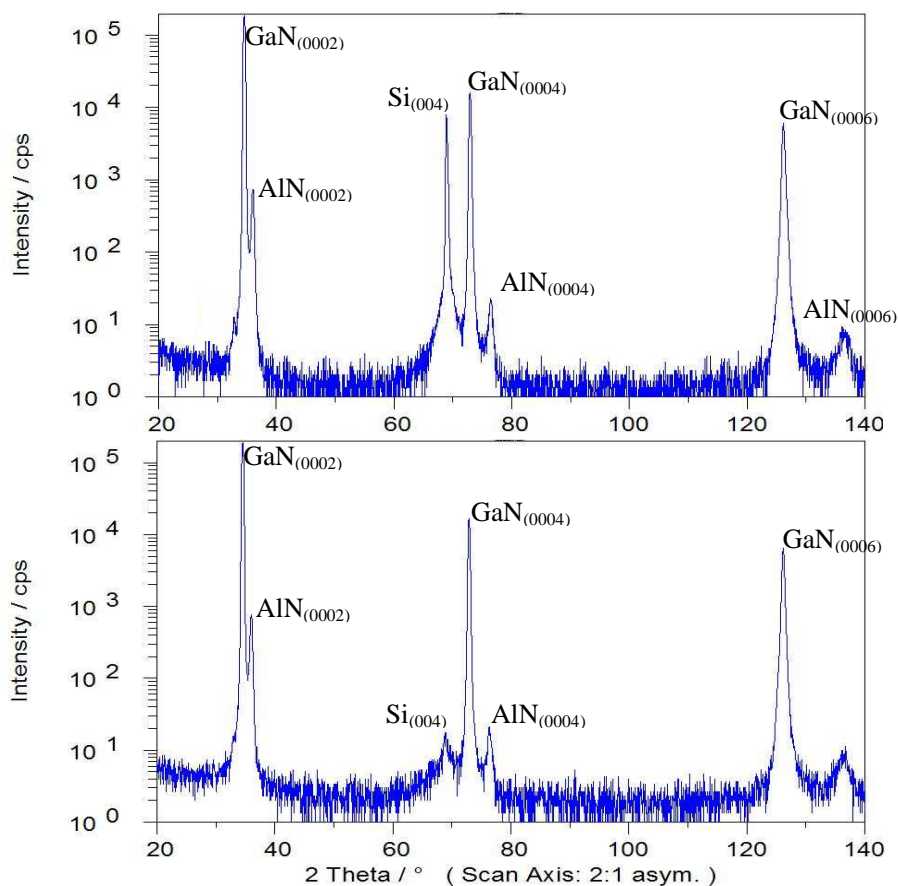


Figure IV.1 : Scans en $\theta:2\theta$ d'une couche de GaN de 1,2µm épitaxiée sur un buffer AlN de 120nm et un substrat de silicium (001) a) nominal et b) désorienté de 4° suivant [110].

En effet, aucune réflexion de la famille de plans (00*l*) de l'AlN ou du GaN en phase zinc blende n'est observée ($2\theta_{\text{GaN_ZB}(002)} = 39.86^\circ$ / $2\theta_{\text{AlN_ZB}(002)} = 41.683^\circ$). Cette première

observation confirme que, tout comme en EJM, malgré la symétrie de surface carrée du plan (001) du silicium, la croissance du buffer AlN se fait avec la phase stable wurtzite et non la phase métastable cubique. Il en découle ainsi une croissance en phase wurtzite du GaN.

La diminution de l'intensité de la réflexion (004) du silicium entre le substrat nominal et le substrat désorienté de 4° suivant [110] confirme, comme cela a été observé lors de la croissance par EJM et développé dans le chapitre II.2, que l'axe de croissance \vec{c} [0001] du GaN n'est pas parallèle à la direction [001] du silicium pour un substrat désorienté.

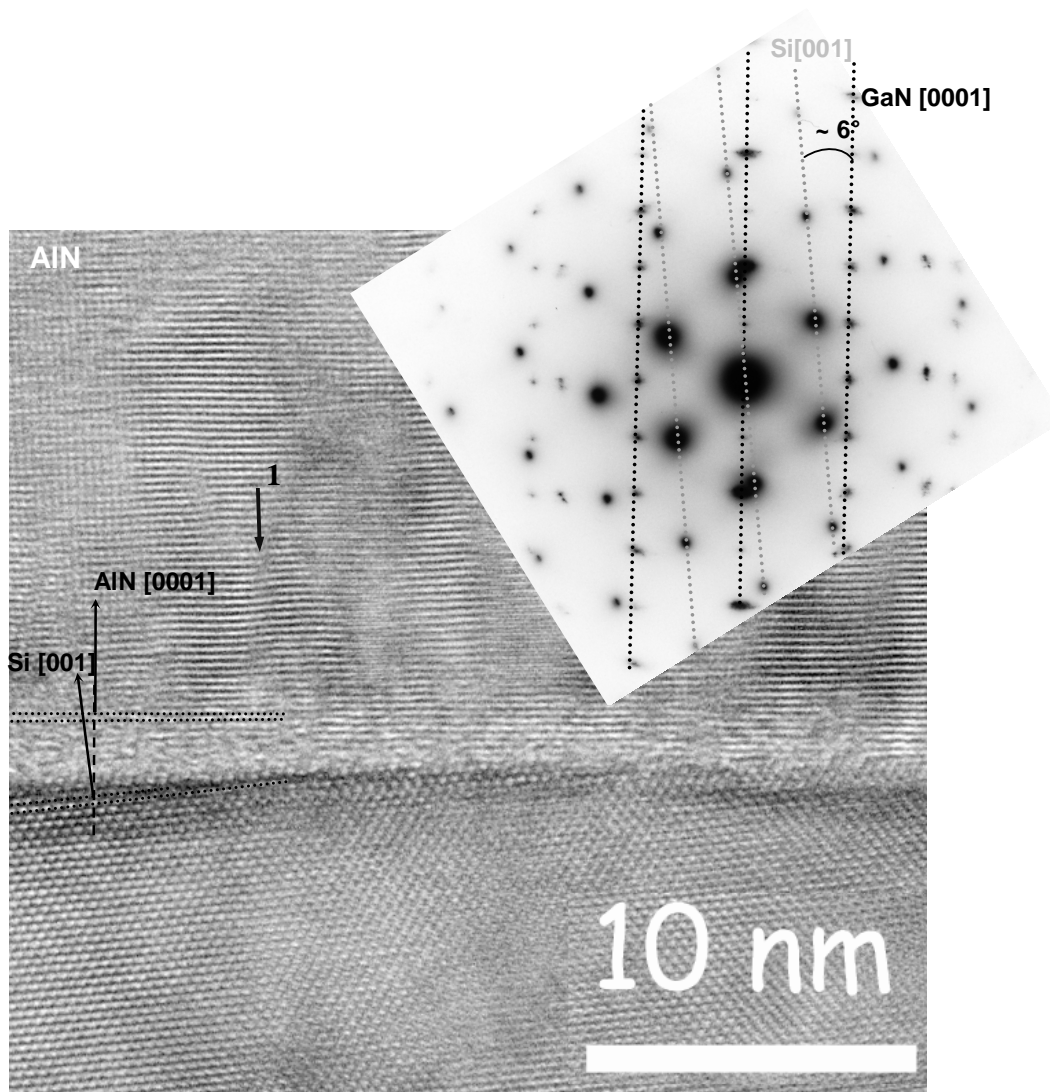


Figure IV.2 : a) Image MET en haute résolution de l'interface AlN/Si et b) cliché de diffraction obtenu sur un substrat désorienté de 6° suivant [110] de la section .

Les images MET en haute résolution ainsi que les clichés de diffraction réalisés à l'interface du buffer AlN et du substrat de silicium sur 2 substrats désorientés de 4° et 6° suivant [110]

montrent, en effet, la présence d'un angle moyen équivalent à la désorientation du substrat entre ces deux directions (Figure IV.2). Au vu de l'image en haute résolution, il est intéressant de voir, qu'à l'interface, tous les grains ne sont pas pour autant alignés dans le même plan (0002) et que l'accommodation s'effectue à l'interface mais également lors de l'épaississement (flèche 1).

Pour conclure, le GaN et l'AlN épitaxiés sur un substrat de silicium (001) par EPVOM sont de structure wurzite et suivent une relation épitaxiale identique à celle obtenue par EJM :

- GaN [0001] // AlN [0001] // Si[001] sur un substrat nominal,
- et GaN [0001] // AlN [0001] désorienté par rapport à Si[001] d'un angle proche en valeur absolue de la désorientation du substrat suivant [110] pour un substrat désorienté.

IV.1.2 Détermination de la polarité

La structure du GaN et de l'AlN épitaxié sur Si(001) étant wurzite, il est intéressant de savoir si la polarité est gallium (ou aluminium), comme habituellement observé sur Si(111), ou azote. La figure IV.3 représente ainsi le cliché obtenu par diffraction d'électrons en faisceaux convergents (CBED) sur une couche de GaN de 1.2µm épitaxiée sur un substrat désorienté de 4° suivant la direction [110]. Par simulation d'un tel cliché pour l'épaisseur de l'échantillon analysé, nous pouvons en déduire que la polarité est majoritairement gallium.

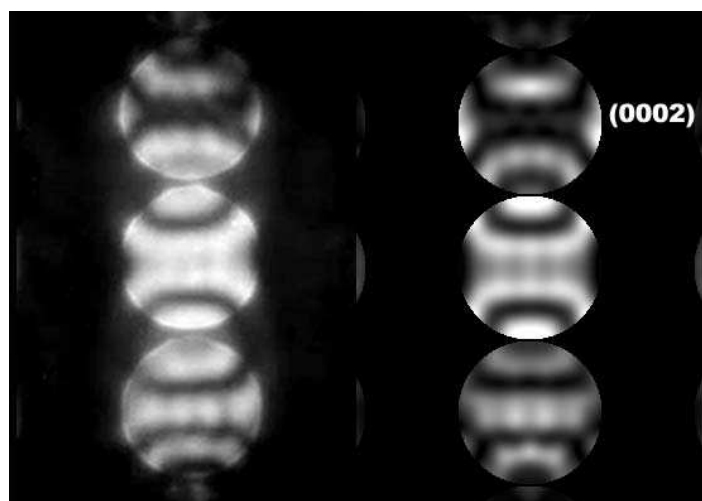


Figure IV.3 : à gauche : cliché CBED obtenu par MET sur une couche de GaN épitaxiée sur Si(001) désorienté de 4° suivant [110], et à droite : simulation obtenue sur une couche de GaN de polarité gallium (épaisseur 90nm) [5].

IV.2. Influence de la désorientation du substrat de silicium (001)

Tout comme pour la croissance par EJM, il est intéressant et primordial de quantifier l'influence que peut avoir la présence des deux types de terrasses T_A et T_B en surface du silicium orienté (001), lors de l'épitaxie en phase vapeur de composés à base de GaN, sur la qualité du matériau mais également sur le mode de croissance. Si l'on se réfère à l'épitaxie de GaN sur un buffer AlN, deux modes de croissance sont possibles sur la surface (111) du silicium : un mode de croissance tridimensionnel (ou dit « 3D ») et un mode de croissance bidimensionnel (ou dit « 2D »). Chacun de ces modes dépend des conditions de croissance utilisées: pression, gaz vecteurs, rapport V/III et température ou d'autres facteurs tels que la nucléation ou la qualité du buffer d'AlN (tailles des grains, mosaïcité, rugosité). Le premier mode présente l'avantage de réduire la densité de dislocations traversantes par courbures et formation de boucles [6] mais possède l'inconvénient d'induire une épaisseur limite de coalescence. Ce dernier point est un facteur limitant sur silicium compte tenu des contraintes extensives puis des fissures générées lors du refroidissement et directement liées à l'énergie élastique emmagasinée et donc à l'épaisseur. Enfin, la coalescence des grains est susceptible d'ajouter une contrainte extensive [7]. Le second mode possède une densité de dislocations plus importante mais permet l'insertion efficace de couches intermédiaires d'AlN ou d'AlGaIn, ou de super-réseaux, afin de contrôler l'état de contrainte total de la structure et ainsi d'empêcher la fissuration.

Nous avons donc réalisé une étude similaire à celle décrite en EJM (chap. III, partie III.2.1) en effectuant une croissance identique sur 5 substrats de silicium désorientés de 0° , 2° , 4° , 5° et 6° suivant la direction [110]. L'objectif était de voir l'évolution de la coalescence et de la qualité cristalline avec la désorientation. Chaque couche a donc été caractérisée par MEB, par diffraction des rayons X, afin d'évaluer la proportion des domaines GaN_{SA} et GaN_{SB} , par photoluminescence, par microscopie à force atomique et finalement par microscopie électronique en transmission.

Les échantillons consistent en une couche de GaN de $1\mu\text{m}$ épitaxiée à 1160°C à 100mbar avec pour gaz porteur un mélange $\text{N}_2:\text{H}_2$ sur un buffer d'AlN de 120nm épitaxié à 1150°C et 50mbar toujours avec $\text{N}_2:\text{H}_2$. Ce procédé de croissance comporte déjà quelques optimisations par rapport à celui pré-établi sur l'orientation (111). Citons, entre autre, l'étape de nucléation que nous définirons dans la partie IV.4.1. En effet, cette étape est primordiale pour espérer obtenir une couche coalescée.

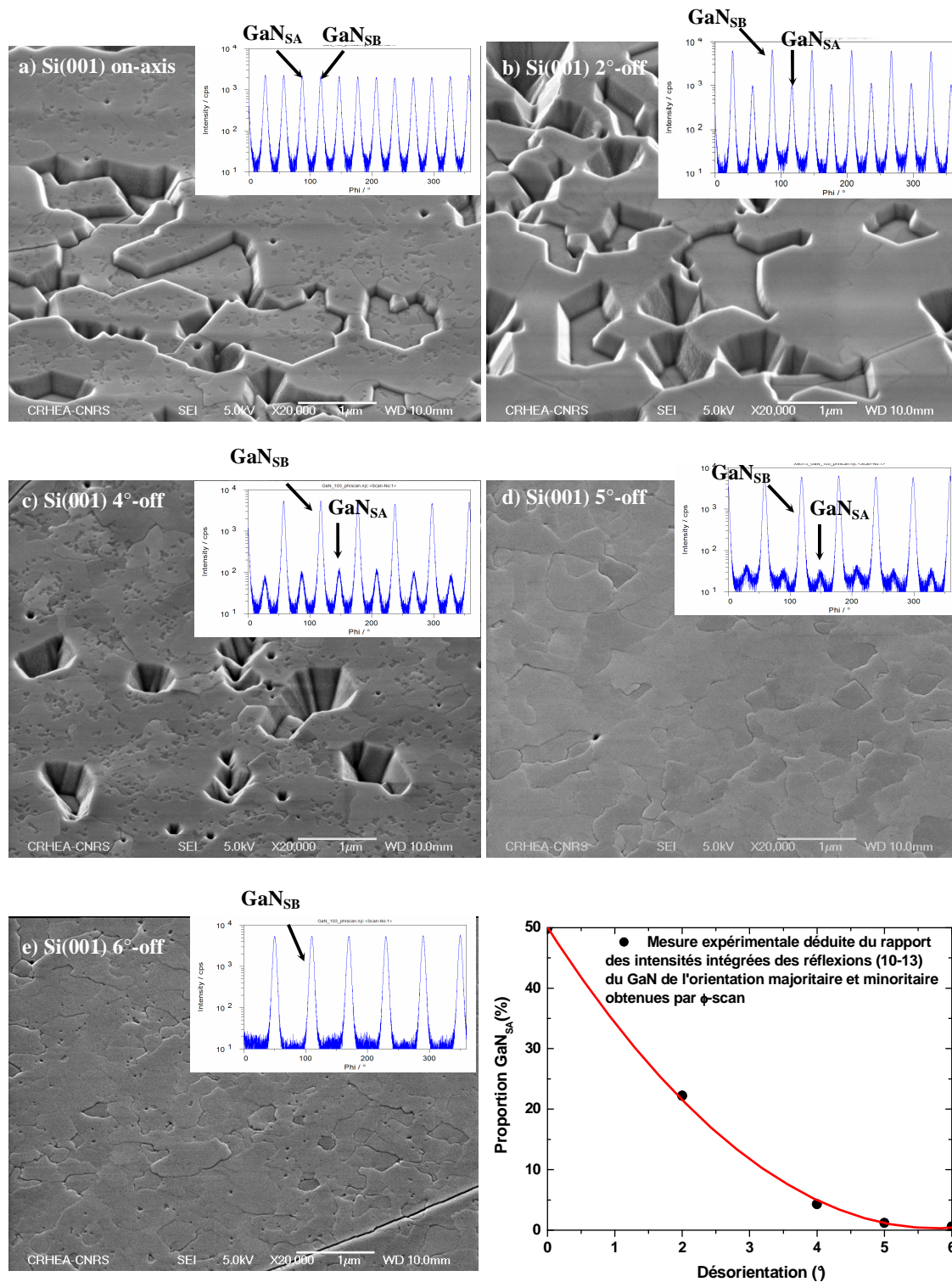


Figure IV.4: Images MEB de la surface de GaN épitaxié sur Si(001) a) nominal, b) 2°-off, c) 4°-off, d) 5°-off et e) 6°-off . En insert à droite les scans en phi de la raie asymétrique (10-13) suivis en bas à droite de la courbe de l'évolution de la proportion du domaine GaNSA minoritaire en fonction de la désorientation du substrat.

L'effet de la désorientation du substrat sur la proportion des deux domaines de GaN et la coalescence est donc clairement observé. Les images MEB et les spectres de diffraction des rayons X de la figure IV.4 attestent bien que plus le substrat est désorienté, plus la proportion du second domaine diminue et plus la coalescence est facilitée. Il est confirmé, tout comme en EJM, que l'orientation majoritaire d'AlN puis de GaN est bien définie par la relation épitaxiale: $\langle 0-110 \rangle$ GaN// $[110]$ Si. Nous garderons l'indexation SB pour celle-ci. La proportion du second domaine GaN_{SA} est alors de 50%, 22%, 4%, 1% et $< 1\%$ pour les désorientations de 0° , 2° , 4° , 5° et 6° . Néanmoins, le mode de croissance reste dans tous les cas tridimensionnel dans ces conditions. Pour confirmation, une couche réalisée sur un substrat désorienté de 5° est bien entièrement coalescée au-delà de $1\mu\text{m}$, mais possède quelques « trous » de coalescence, caractéristiques d'un mode de croissance tridimensionnel, pour une épaisseur de 500nm . Si l'on prend en compte le fait qu'une même couche de GaN, réalisée dans les mêmes conditions de croissance sur Si(111), subit un mode de croissance 2D ou tout du moins une coalescence des grains totale au-delà de $\approx 150\text{nm}$, et qui plus est, sur une gamme en température bien plus large, il est normal de conclure à une corrélation directe entre la présence des deux orientations cristallines et le mode de croissance du GaN. Ce résultat atteste d'une analogie directe entre EJM et EPVOM (à l'effet de taille des défauts près). Nous pouvons donc évoquer le fait suivant : la présence de deux domaines désorientés de 30° , induit par la surface du silicium orienté (001), limite sans équivoque la coalescence des grains de GaN. Nous pouvons expliquer cela en considérant qu'il est beaucoup plus favorable de coalescer deux plans cristallins identiques que deux plans totalement différents. Dans le cas de grains « twistés » de quelques degrés, la génération de dislocations peut suffire à lier deux plans de nature identique mais désorientés l'un par rapport à l'autre. Sur Si(111), le twist entre grains est donc assez faible pour permettre une nucléation homogène et une coalescence très rapide induisant un mode de croissance 2D après les premiers nanomètres déposés. Dans le cas de grains twistés de 30° , il est plus favorable de laisser une surface libre. Rappelons, en effet, que 30° est la désorientation maximale dans une symétrie hexagonale. Finalement, l'utilisation d'un substrat désorienté suivant $[110]$ limite la présence du domaine indexé SA et facilite ainsi la coalescence des grains de l'orientation majoritaire indexée SB. Ce phénomène permet d'or et déjà d'établir un modèle de la croissance d'une couche de GaN épitaxiée par EPVOM sur un buffer d'AlN et un substrat nominal de silicium orienté (001) (Figure IV.5).

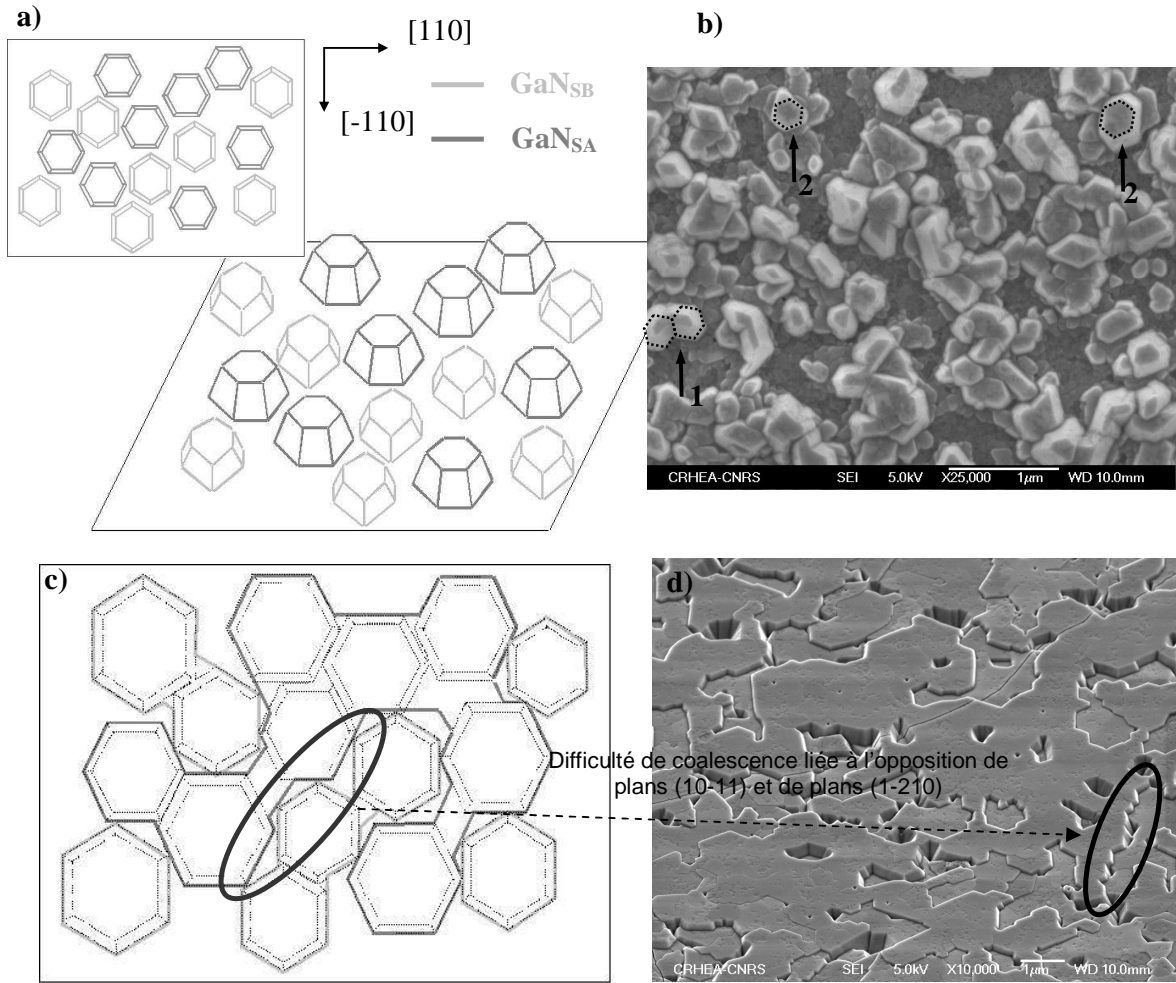


Figure IV.5 : Modèle représentant l'évolution de la coalescence d'une couche de GaN épitaxiée sur un substrat de silicium (001) nominal par l'intermédiaire d'un buffer d'AlN. a) schéma des germes de GaN_{SA} et GaN_{SB} au départ de la croissance avant le début de la coalescence. En haut à gauche une vue de dessus. Les facettes sont dans ce cas formées de plans (10-11). b) Image MEB d'une couche de GaN de 100nm. Les flèches 1 et 2 représentent les deux orientations. c) Vue de dessus après croissance et coalescence des germes de GaN. La zone encadrée représente la jonction des deux orientations cristallines et ainsi la difficulté de coalescence. d) Image MEB d'une couche de GaN de 1µm.

Ainsi, au départ de la croissance de GaN, des germes, sous forme d'îlots, orientés suivant les 2 relations épitaxiales, apparaissent avec des facettes stables (10-11), principalement, voire (10-10) suivant les conditions de croissance. Par la suite, la taille des

germes augmente et leur coalescence est ainsi facilitée si l'orientation est la même pour ne former qu'un seul et unique grain. Dans le cas contraire, la coalescence est très difficile voire même bloquée comme nous pouvons le voir sur les figures IV.5c-d. Lors de la croissance de GaN sur un substrat désorienté, la présence d'une orientation majoritaire dès le départ rend possible un système d'annihilation de l'orientation minoritaire lors de l'épaississement de la couche. Ce phénomène est, en effet, observé sur les images MET en section transverse de la figure IV.6.

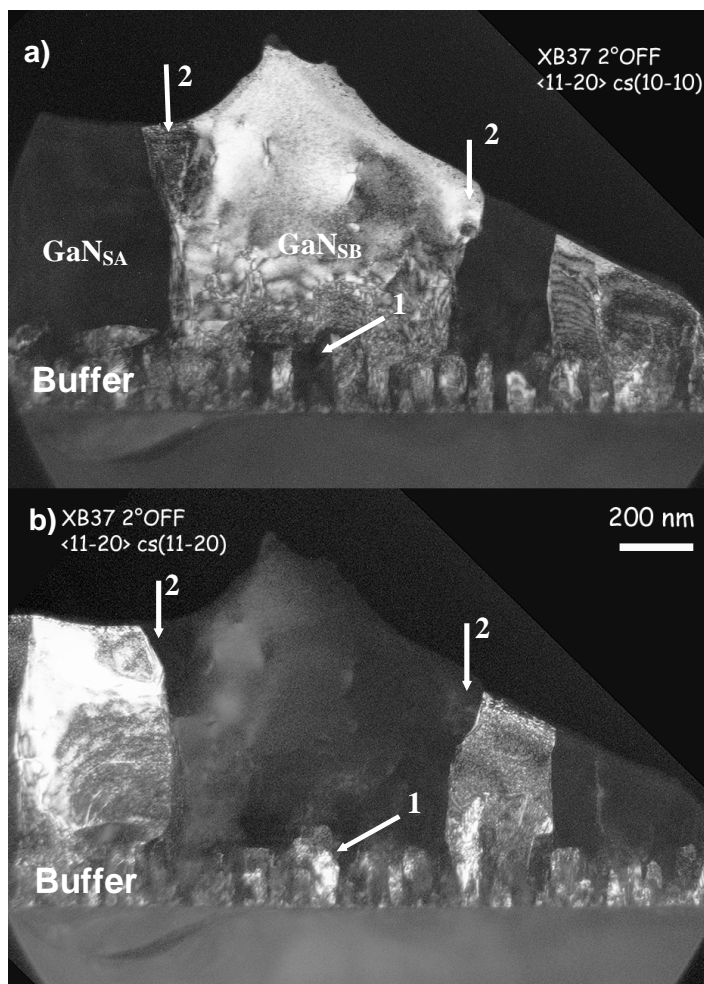


Figure IV.6 : Images MET, en section transverse, en champ sombre a) (10-10) et b) (11-20) d'une couche de GaN de 1 μ m épitaxiée sur un buffer d'AlN et un substrat de Si(001) désorienté de 2° suivant [110]. Nous observons une annihilation efficace de certains grains au départ de la croissance du GaN sur le buffer AlN (flèches 1) mais également lors de l'épaississement de la couche de GaN (flèches 2). Enfin, la taille des grains de GaN_{SB} est supérieure à celle des grains GaN_{SA}.

Si l'on regarde maintenant l'évolution des rocking curves des raies symétrique (0002) et asymétrique (30-32) du GaN, nous pouvons noter (figure IV.7) que la disparition de la seconde orientation n'est pas la seule condition pour obtenir une couche de GaN de qualité. En effet, contrairement à nos attentes, la largeur à mi-hauteur de la raie (30-32), censée être relative au twist moyen de l'orientation de GaN choisie*, ne diminue pas de la même façon que la proportion de l'orientation GaN_{SA} .

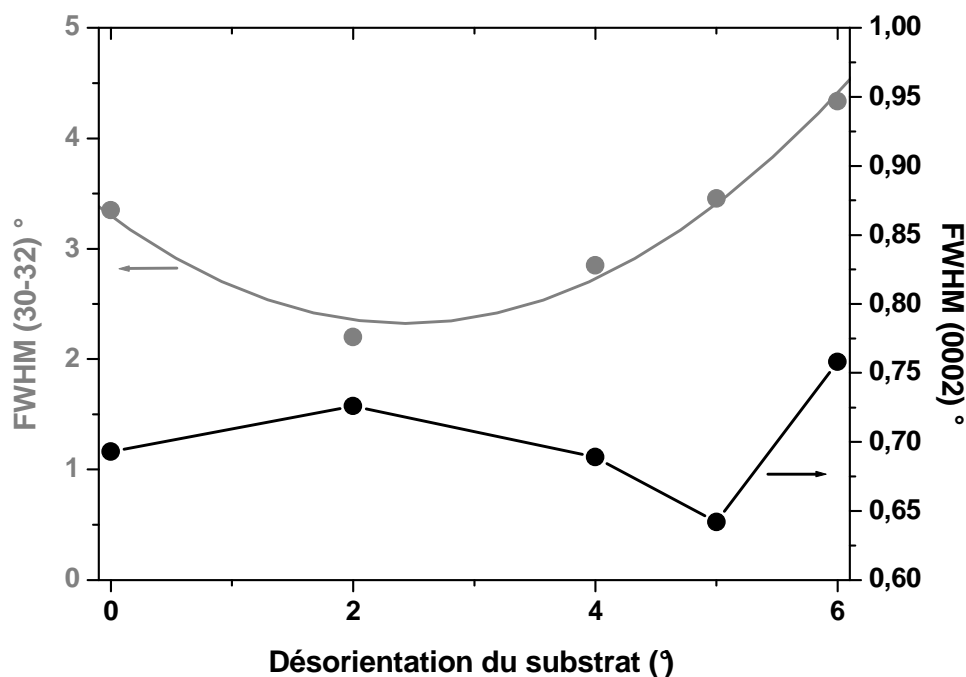


Figure IV.7: Evolution des largeurs à mi-hauteur des rocking curves des raies symétriques (0002) et asymétriques (302) de couches de GaN de 1µm épitaxiées sur un buffer d'AlN en fonction de la désorientation du substrat de Si(001).

Effectivement, nous observons deux régimes. Le premier, pour une désorientation du substrat comprise entre 0° et 2.5°, correspond à une diminution de la largeur à mi-hauteur de la raie (30-32) de l'orientation majoritaire GaN_{SB} de 3.3° à 2.3° et donc de l'influence des grains désorientés (annihilés ou encore présents) de l'orientation GaN_{SA} . Le deuxième, pour une désorientation comprise entre 2.5° et 6°, correspond, contre toute attente, à une augmentation du twist moyen de l'orientation GaN_{SB} malgré la diminution continue de la proportion de

* Dans le cas de l'épitaxie sur substrat nominal, le twist se réfèrera à l'une ou l'autre des 2 orientations puisqu'elles sont en proportion identiques. Dans le cas de l'épitaxie sur substrat désorienté, le twist se réfèrera à l'orientation majoritaire GaN_{SB} .

l'orientation minoritaire GaN_{SA} . En ce qui concerne l'évolution du tilt, relatif à la rocking curve de la raie symétrique (0002), il est difficile de conclure sur un réel effet de la désorientation du substrat. Pour comparaison, une couche de même épaisseur réalisée sur Si(111) présente en moyenne une largeur à mi-hauteur des raies (0002) et (30-32) de 0.2-0.3 et 0.6-0.7° respectivement. Pour comprendre cette évolution particulière, nous avons fait appel à trois moyens de caractérisations complémentaires : la microscopie électronique en transmission afin de déceler les défauts cristallins, la photoluminescence, et enfin la microscopie à force atomique afin de mesurer la taille des grains.

IV.2.1 Evolution des propriétés optiques avec la désorientation du substrat

L'analyse des spectres de photoluminescence des 5 échantillons de GaN épitaxiés sur les substrats désorientés de 6°, 5°, 4°, 2° et nominal confirme également une évolution des propriétés optiques en fonction de la désorientation du substrat (Figure IV.8). Tout d'abord, nous remarquons l'influence directe de la coalescence sur l'état de contrainte du GaN. En effet, l'émission du bord de bande du GaN des échantillons non coalescés apparaît vers 3.464eV attestant d'une relaxation des contraintes, tandis qu'elle apparaît vers 3.445eV pour ceux coalescés attestant cette fois d'une contrainte extensive résiduelle.

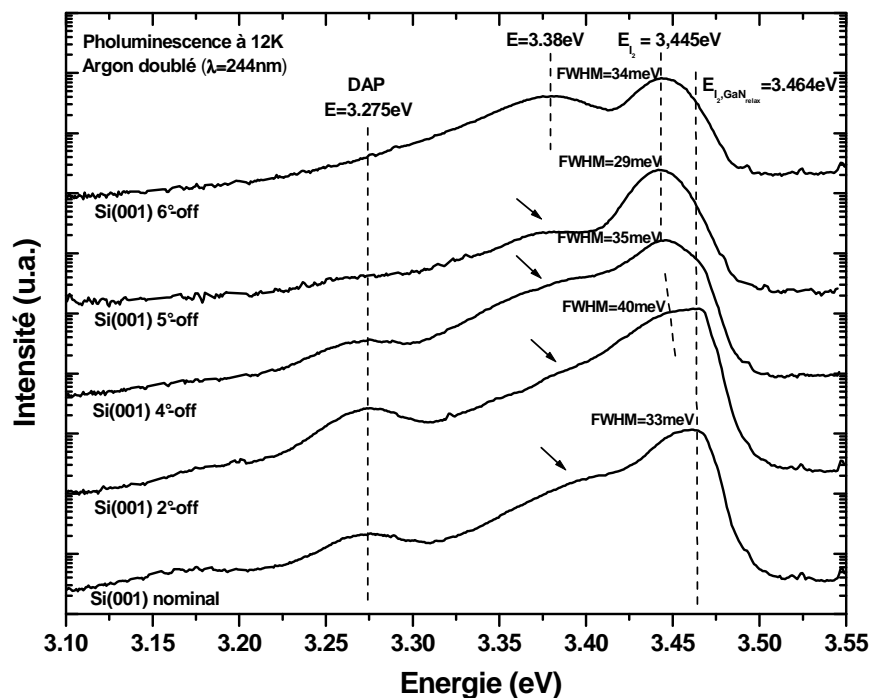


Figure IV.8 : Spectres de photoluminescence à 12K ($\lambda=244\text{nm}$) de couches de GaN de $1\mu\text{m}$ épitaxiés sur un buffer d'AlN et des substrats de silicium (001) désorientés de 0°, 2°, 4°, 5° et 6° suivant [110].

La présence de zones plus ou moins coalescées implique sur les échantillons désorientés de 0° à 4° la superposition des deux émissions du bord de bande. Si l'on se réfère à la relation $E_A=f(\epsilon_{xx})$ déduite par E. Feltin sur Si(111)*, en MOVPE, et que l'on considère, comme il est coutume sur Si(111), que l'énergie du bord de bande de GaN correspond à l'énergie de l'exciton lié au donneur neutre I_2 avec I_2 -A d'environ 6meV, nous retrouvons bien un état de contrainte résiduel extensif de $\sim 3 \times 10^{-3}$ relatif à la différence des coefficients d'expansion thermique entre le silicium et le GaN. Les largeurs à mi-hauteur du pic I_2 varient entre 40meV et 29meV. Ces valeurs sont mesurées en évitant de prendre en compte la partie relaxée (par mesure de la demi-largeur à mi-hauteur de I_2 du côté des basses énergies). L'optimum est donc obtenu pour une désorientation de 5° . Toujours pour comparer, une couche de GaN épitaxiée sur Si(111) d'une épaisseur semblable présente une largeur à mi-hauteur inférieure à 20meV pour un état de contrainte similaire [8]. Cette augmentation de largeur est certainement induite par un élargissement lié à une variation inhomogène de la contrainte de par la forte densité de dislocations, de défauts et de fissures. Néanmoins, il ne faut pas négliger l'influence des impuretés susceptibles d'être incorporées durant la croissance qui peuvent également, à forte concentration, induire un élargissement du bord de bande [9]. Des analyses SIMS réalisées sur deux échantillons de GaN de 1,2 μ m coalescés, épitaxiés sur un buffer d'AlN de 120nm et un substrat de silicium (001) désorienté de 4° et un substrat de silicium (111) (Figure IV.9), montrent une concentration en oxygène de l'ordre de $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour chacun d'eux.

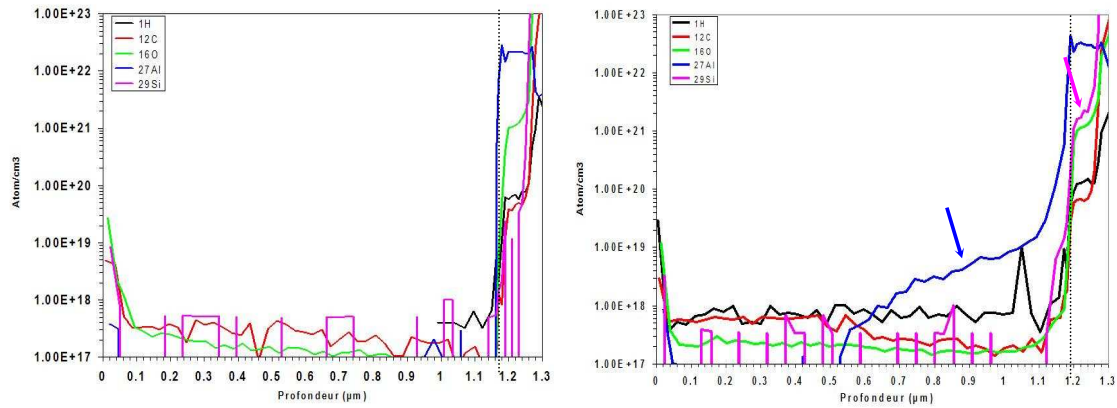


Figure IV.9 : Analyses SIMS réalisées sur deux échantillons de GaN de 1,2 μ m épitaxiés sur a) Si(111) et b) Si(001)-4°off.

* $\frac{\partial E_A^{10K}}{\partial \epsilon_{xx}} \approx -7eV$ et $\epsilon_{xx} = -\frac{E_A^{10K} - 3.470eV}{7eV}$

Remarquons en passant deux petites différences entre ces deux profils : nous pouvons noter la présence d'aluminium ainsi que de silicium dans la partie inférieure du GaN et dans l'AlN sur Si(001) 4°-off respectivement (flèches figure IV.9). Cela peut s'interpréter soit par une diffusion réelle de l'aluminium dans le GaN ainsi que celle du silicium dans l'AlN, liée à une qualité médiocre du buffer et une croissance tridimensionnelle du GaN, soit à une rugosification lors de l'analyse SIMS liée aux trous de coalescence ou à des fissures présentes en surface. Si la présence de silicium en forte concentration dans l'AlN est confirmée, celle-ci pourrait avoir facilité la croissance tridimensionnelle du GaN [6].

Une émission de luminescence est également observée sur les échantillons désorientés de 0° à 5° entre 80 et 90 meV en dessous de I_2 (indiquée par les flèches en figure IV.8). Son intensité de l'ordre de 40-50 fois plus faible que I_2 pourrait nous faire penser à la réplique phonon de l'exciton A (A-LO). Néanmoins, un pic intense apparaît à 3.38eV pour une désorientation de 6° et pourrait remettre en cause cette remarque. Ce pic peut être relié à la luminescence à 3.41eV habituellement observée dans le GaN [10]. En effet, si l'on suit les observations de Fisher et al, définissant cette luminescence comme liée à une recombinaison excitonique, en prenant I_2 à 3.445eV, nous pouvons en déduire une émission à 3.383eV ce qui est tout à fait cohérent avec la valeur mesurée sur nos échantillons. La détermination de la nature des défauts structuraux engendrant cette luminescence a fait l'objet de nombreuses études depuis la fin des années 90. Plusieurs origines ont déjà pu être décelées : la présence de fautes d'empilements de type I_1 basal [11, 12, 13], la présence de zones de GaN cubique [14], ou encore une forte densité de dislocations vis [15], voire même la présence d'oxygène ou de donneurs [16, 17, 18]. P.A. Grudowski et al [19] ont pu montrer également l'apparition d'un pic à 3.41eV, à basse température, en fonction de l'augmentation de la vicinalité du substrat de saphir. Néanmoins, les images MET réalisées sur nos échantillons ne dévoilent aucun défaut de ce type que ce soient les fautes d'empilements ou du GaN cubique. Les seuls défauts visibles, outre les dislocations traversantes, sont des colonnes d'inversion de polarité, et il est vrai que leur proportion augmente avec la désorientation du substrat (Figure IV.10). Nous remarquons donc une augmentation nette de la densité de domaines d'inversion de polarité N lors du passage d'un substrat désorienté de 2° à 6°. Typiquement, sur les images MET en section, nous passons d'un espacement moyen entre colonnes d'inversions supérieur à 1µm sur Si(001) 5°-off à des zones composées de plusieurs colonnes espacées d'une dizaine de nanomètres seulement sur Si(001) 6°-off, tandis qu'aucun défaut de ce type n'est observé sur Si(001) 2°-off.

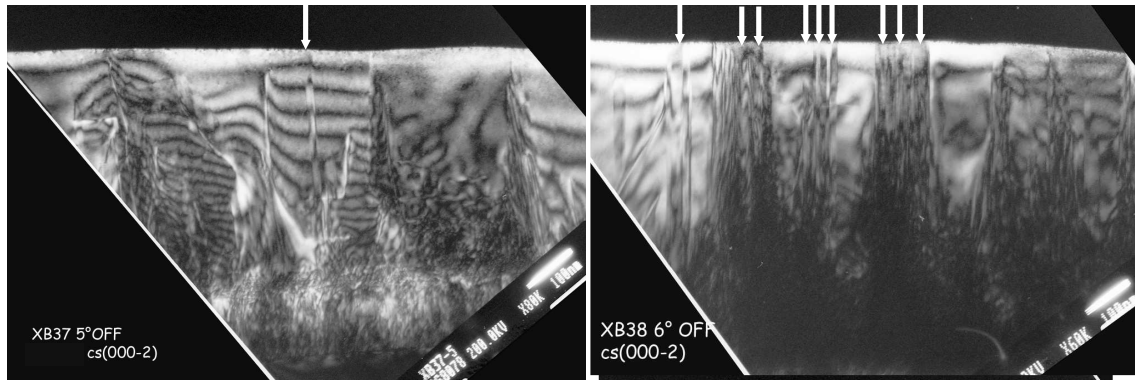


Figure IV.10 : Images MET en section suivant la direction $\langle 11-20 \rangle$ pour $g = (000-2)$, de l'échantillon épitaxié sur un substrat de silicium désorienté de 5° et de l'échantillon épitaxié sur un substrat de silicium désorienté de 6° . Les flèches repèrent les colonnes d'inversion de polarité.

Une corrélation semble ainsi possible entre la densité de domaines d'inversion de polarité et l'émission de photoluminescence à 3.38eV (i.e. 3.41eV). Celle-ci a d'ailleurs déjà été émise par H. Lahrèche lors de l'épitaxie de couches de GaN sur Si(111) dans ce même réacteur [20]. Afin de comprendre un peu mieux cette observation, des spectres réalisés à 12 K sur ces deux échantillons avec excitation (244 nm) ou HeCd (325 nm) sont montrés sur la Figure IV.11. Nous remarquons bien l'apparition d'un pic très prononcé sur le substrat désorienté de 6° dont la position en énergie évolue avec l'excitation. Un décalage vers le bleu de 12meV est en effet observé entre l'excitation à 244nm et à 325nm tandis qu'un pic à 3.15eV apparaît. Nous pouvons également noter que le pic à 3.27eV ne peut être affilié directement à des recombinaisons habituelles de paires donneurs-accepteurs résiduels (DAP) puisque aucune réplique phonon (DAP-LO) n'est observée et que l'état extensif de la couche de GaN devrait la décaler vers une plus basse énergie. Son origine pourrait être liée à un défaut structural et plus particulièrement à l'insertion de zones de GaN cubique [21]. Maintenant il reste à comprendre comment une colonne d'inversion peut être assimilée à un défaut structural émettant en dessous de la bande de conduction du GaN.

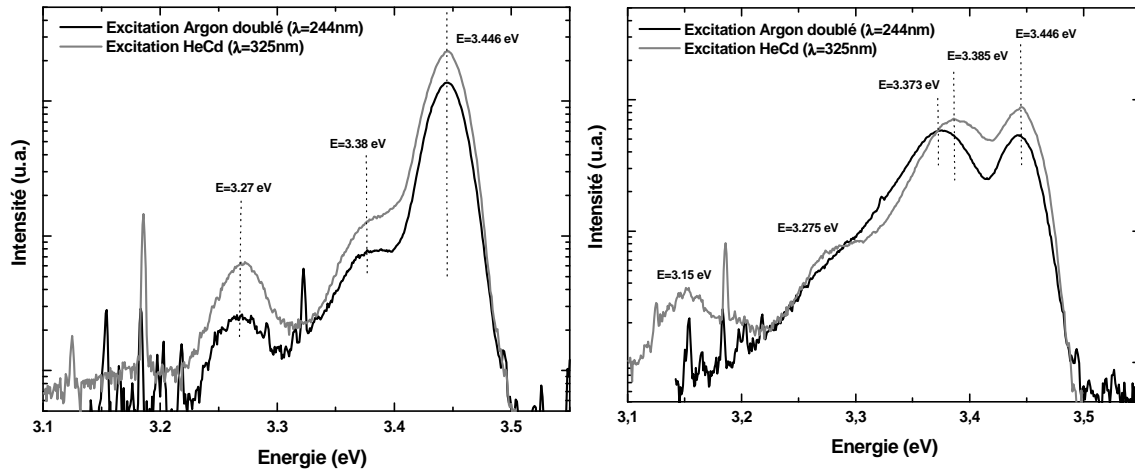


Figure IV.11 : Comparaison des spectres de photoluminescence obtenus sur des couches de GaN épitaxiées sur Si(001) désorientés de 5° et 6° suivant [110]. Pour chaque cas est représentée l'émission observée pour une excitation avec l'Ar doublé ($\lambda=244\text{nm}$) et l'HeCd ($\lambda=325\text{nm}$).

La première hypothèse nous venant à l'esprit serait de supposer que la paroi d'inversion de polarité soit un défaut pouvant diminuer la largeur de bande interdite. Si l'on suit le modèle développé par J.E. Northrup et al [22], une paroi d'inversion de polarité peut se représenter sous une forme stable comme sur la figure IV.12. Néanmoins, d'après cette théorie, la réorganisation locale des atomes n'est censée apporter aucun état d'interface et donc aucune modification des propriétés optiques, à moins que des impuretés viennent s'y insérer. Enfin, la variation du sens du champ électrique étant suivant l'axe \vec{c} , cette inversion de polarisation n'est pas censée entraîner de fluctuation de la bande de valence suivant la direction parallèle au plan de croissance ou d'accumulation de charges à l'interface. La seconde explication pourrait provenir d'une recombinaison des porteurs à l'interface entre les colonnes d'inversion de polarité N et le buffer d'AlN de polarité Al.

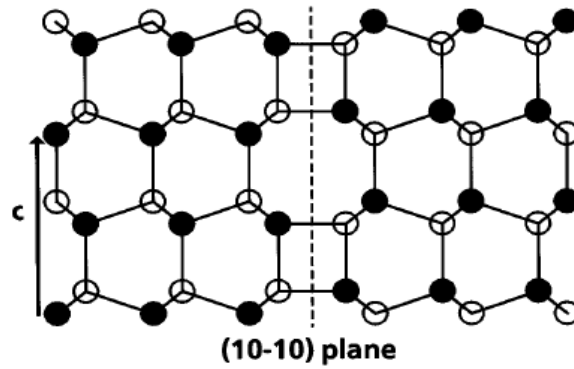


Figure IV.12. : Schéma de l'interface d'une inversion de polarité [22].

Au vu de la répartition des charges induites par le jeu des polarisations spontanées dans un tel système, comme cela est schématisé en figure IV.13, la formation d'un gaz bidimensionnel par accumulation d'électrons à l'interface GaN-N / AlN-Al est physiquement possible. Celui-ci peut alors être considéré comme un puit de potentiel triangulaire dans lequel peut s'opérer une recombinaison des porteurs avec les défauts profonds présents à l'interface. Ainsi, en excitant avec le laser HeCd, la profondeur de pénétration augmentant, le nombre de charges à l'interface serait alors suffisant pour venir « écranter » une partie du champ électrique ce qui pourrait expliquer ce décalage de 12meV vers le bleu du pic d'émission.

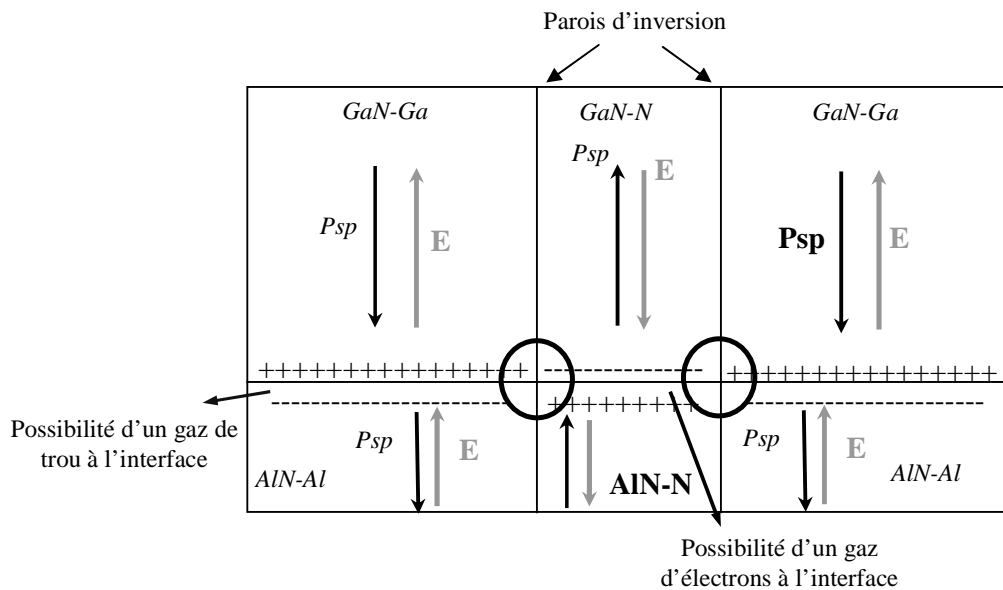


Figure IV.13 : Schéma représentant les effets d'accumulation de charges d'interfaces liés aux différents sens de polarisation spontanée (P_{sp}) autour d'une colonne d'inversion.

En effet, la profondeur de pénétration du laser Argon doublé étant plus faible, une quantité moindre de charges est susceptible d'être générée près de l'interface GaN/AlN ne permettant pas le phénomène d'écrantage. Nous pouvons également évoquer l'influence de la rugosité de l'AlN. Il semble clair que la rugosité du buffer en AlN est assez importante (Figure IV.14) et on pourrait alors assimiler certaines zones de l'interface GaN-N/AlN comme des puits quantiques de GaN dans des barrières d'AlN, cet effet combiné à la courbure de la bande évoquée précédemment pourrait générer un niveau à une énergie plus basse que le gap de GaN.

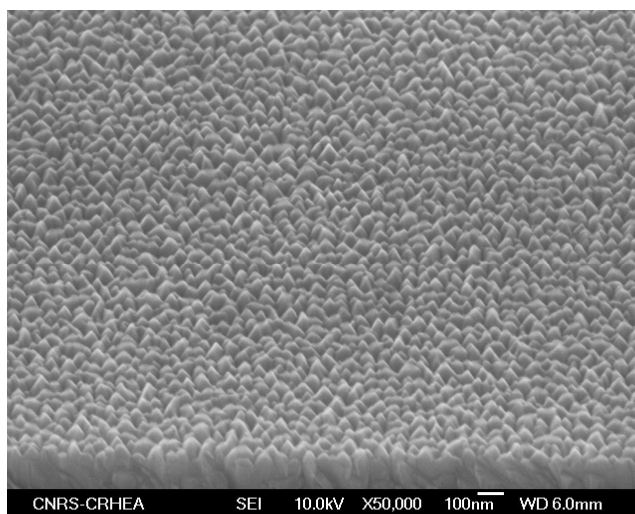


Figure IV.14 : Images MEB de la surface d'un buffer d'AlN épitaxié sur Si(001) à 1150°C.

Pour conclure sur la corrélation entre l'émission de photoluminescence à 3.38eV et la densité des domaines d'inversion de polarité, il semble clair que plusieurs explications sont envisageables. Les différentes hypothèses soumises précédemment ne sont malheureusement pas vérifiables directement à ce niveau de l'étude. Une analyse par cathodoluminescence serait déjà un bon moyen pour enfin statuer sur ce phénomène. En effet, elle nous permettrait, comme cela a déjà été fait pour corréler les fautes d'empilements avec certains pics d'émission dans le bord de bande, de relier énergie d'émission et énergie de localisation dans l'échantillon. Il serait alors possible de voir si l'émission à 3.38eV est effectivement reliée à l'interface GaN/AlN. Enfin, une expérience de photoluminescence en puissance et en température nous permettrait de vérifier l'effet de l'écrantage du champ électrique évoqué précédemment et cerner l'origine de cette recombinaison.

IV.2.2. Evolution de la taille des grains avec la désorientation

Un autre point reste important à noter, il est assez clair d'après les images AFM (Figure IV.15) et MET précédentes (Figure IV.6 et IV.10) que la taille des grains de GaN diminue lorsque la désorientation augmente. Il est intéressant de noter que cet effet est également observé en EJM (voir chapitre III.2.2.3).

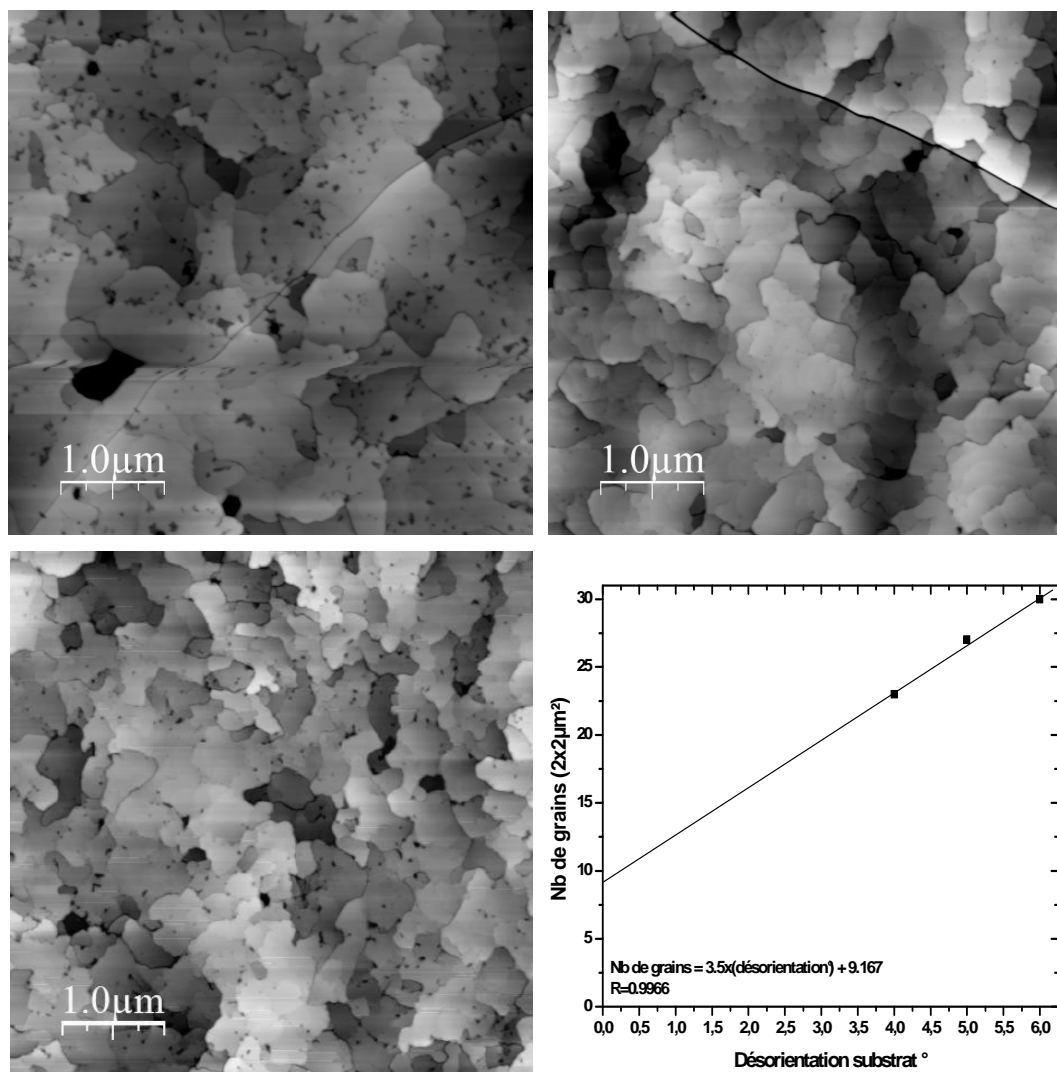


Figure IV.15 : Images AFM (5μm x 5μm) de la surface de couches de GaN épitaxiées sur un buffer d'AlN et des substrats désorientés de 4°, 5° et 6°. En bas à droite : évolution du nombre de grains estimés sur une image AFM de 2x2μm. Le nombre de grains augmente avec la désorientation du substrat.

Cette observation cumulée à l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la raie (30-32) définie auparavant donnent lieu à deux interprétations: soit la densité de germes de nucléation de l'AlN/Si ou du GaN/AlN a augmenté, induisant une coalescence plus rapide et ainsi une

annihilation plus faible des dislocations traversantes par courbure comme cela est observé en figure IV.16*, avec un nombre de grains plus important et des joints de grains beaucoup plus marqués; soit le twist moyen entre les germes de nucléation a augmenté rendant la coalescence plus difficile ou tout du moins résultant en une croissance plus colonnaire.

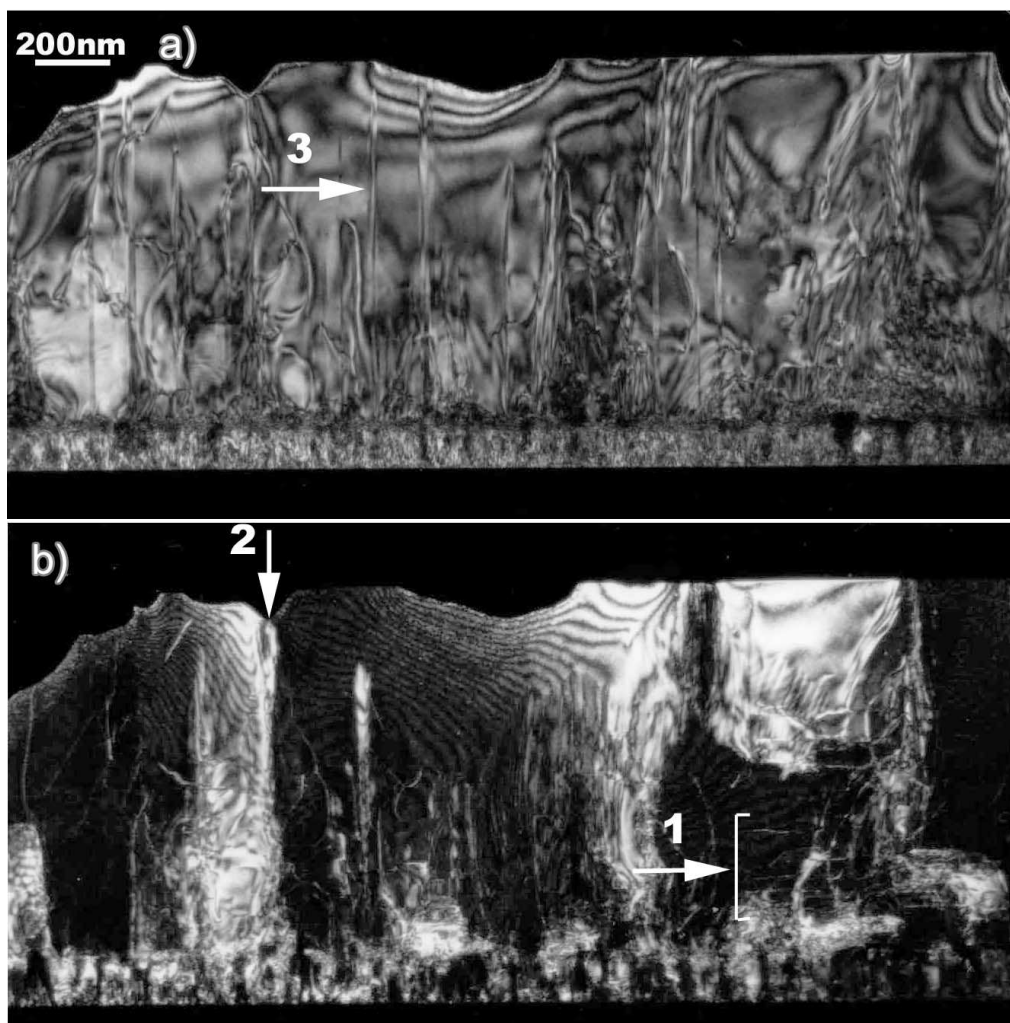


Figure IV.16 : a) Images TEM en section d'une couche de GaN de 1.2μm obtenue sur un substrat de Silicium (001) désorienté de 4° suivant [110] a) $g=(0002)$ et b) $g=(11-20)$. La flèche 1 indique la courbure de dislocations de type a induite par le mode de croissance tridimensionnel. La flèche 2 indique un trou de coalescence et la flèche 3 une colonne d'inversion de polarité.

* Nous pouvons voir cela comme une diminution de la possibilité d'adapter le twist moyen entre les différents grains à cause de la coalescence plus rapide = la structure se fige.

La première hypothèse semblerait assez cohérente. En effet, il est plus facile d'admettre que l'augmentation de la densité de terrasses (et de marches) en surface du substrat, en fonction de sa désorientation, facilite la nucléation et augmente le nombre de germes d'AlN puis de GaN/AlN, que de supposer une augmentation du twist moyen des germes qui n'aurait pas d'explication directe. Nous pouvons également supposer que le nombre de germes de nucléation du GaN sur l'AlN augmente sur une surface plus homogène ou présentant une concentration en silicium en surface du buffer plus faible (d'après la figure IV.9) [6].

Dans l'hypothèse précédente, nous considérons que la diminution de la longueur de cohérence (perpendiculairement à l'axe de croissance \vec{c}) susceptible d'intervenir à cause de la diminution de la taille des grains induit un élargissement négligeable de la largeur à mi-hauteur des raies asymétriques (Figure IV.7). Si l'on suit la méthode de Williamson-Hall et Double-Voigt définie en annexe A, cette supposition est assez plausible puisqu'il faut attendre une taille de grain moyenne inférieure à la centaine de nanomètre pour observer un effet notable sur la largeur à mi-hauteur des raies symétriques, ce qui n'est pas le cas d'après les images AFM qui montrent une taille de grains moyenne de l'ordre de 400-500nm. De plus, cet effet diminue encore lorsque l'on considère des raies asymétriques. Néanmoins, si l'on suit le raisonnement, nous ne pouvons négliger alors l'effet que peuvent avoir les colonnes d'inversion dont la largeur est seulement de quelques dizaines de nanomètres. Cet effet pourrait expliquer l'augmentation de la largeur à mi-hauteur de la rocking curve de la raie (0002) du GaN observée sur la figure IV.7 sur un substrat désorienté de 6°.

Enfin, la densité de dislocations traversantes est très difficile à évaluer par AFM de par un espacement entre dislocations très faible aux joints de grains. On peut tout de même l'estimer en vue plane MET de l'ordre de 5.10^{10} - 10^{11} cm⁻² contre $1-2.10^{10}$ cm⁻² sur Si(111). Tout comme ce qui a été observé en EJM, il ne faut pas oublier que ces observations ne sont faites que par caractérisation de l'orientation majoritaire (de la « matrice »). Nous ne pouvons négliger l'effet de la seconde orientation présente quand même à plus de 4% et 22% sur Si(001) désorienté de 4° et 2° respectivement. Il est intéressant de voir que si l'on estime la densité de dislocations traversantes seulement avec la valeur du twist déduite de la rocking curve de la raie (30-32)* de l'orientation majoritaire, celle-ci ne cesse d'augmenter et passe de $3,3.10^{10}$ cm⁻² à $8,7.10^{10}$ cm⁻² sur Si(001) désorienté de 2° et 6° respectivement. Au contraire, si l'on considère le twist moyen comme défini en ANNEXE A et donc intégrant les deux

* et en considérant la taille de grains mesurées sur les images AFM et TEM variant entre 450nm et 550nm pour une désorientation de 6° et 2° respectivement.

orientations, celle-ci passe de $1,25 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ à $9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ sur Si(001) désorienté de 2° et 6° avec un minimum de $6,6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ sur Si(001) désorienté de 4° .

Au vu de ces effets, on peut noter que la coalescence est ainsi favorisée, lorsque la désorientation du substrat augmente, par deux phénomènes : d'une part la disparition des grains twistés de 30° et d'autre part la diminution de la taille des grains. Néanmoins, en conséquence, le twist moyen de l'orientation majoritaire augmente et l'effet d'annihilation des dislocations traversantes induit par la croissance latérale dans le régime 3D est diminué. Au vu de ces dernières remarques, nous pouvons relier l'augmentation du nombre de domaines d'inversion, soit à la vicinalité du substrat (il a en effet été montré qu'il était possible de nucléer des domaines d'inversion par les bords de marches [23, 24]), soit à l'augmentation du nombre de germes de nucléation. Il est effectivement plausible de supposer que le nombre de colonnes d'inversion est directement proportionnel à la densité de germes.

Pour conclure cette partie, nous avons pu montrer que l'augmentation de la désorientation du substrat suivant la direction [110] permettait bien de diminuer la proportion de l'orientation minoritaire de GaN et ainsi de faciliter la coalescence des grains. Néanmoins, cela ne se traduit pas directement par une amélioration des propriétés du GaN. En effet, l'augmentation de la vicinalité n'est pas sans conséquences sur la qualité cristalline puisque pour une désorientation du substrat supérieure à 3° , malgré la disparition de l'orientation minoritaire GaN_{SA} à 30° , le twist moyen de l'orientation majoritaire GaN_{SB} ne cesse d'augmenter. Enfin, la densité de colonnes d'inversion de polarité N augmente également avec la désorientation et pourrait être à l'origine de l'émission à 3.38eV observée en photoluminescence à 12K. Notons que durant cette étude, nous avons considéré l'orientation majoritaire de GaN orientée, comme en EJM, de la façon $\langle 0-110 \rangle \text{GaN} // [110] \text{Si}$. Son indice S_B sous-entend que les terrasses en surface du silicium étaient majoritairement de type T_B . Cependant, il est important de souligner que des résultats [25] montrent qu'il serait possible d'obtenir les deux types de l'orientation majoritaire: S_A ou S_B suivant les paramètres de croissance. Cela dépend certainement des conditions de nucléation qui comme nous l'avons vu au chapitre II peuvent stabiliser dans certains cas, soit les terrasses de type A, soit les terrasses de type B.

Enfin, contrairement à ce qui est observé en EJM, l'utilisation d'un substrat désorienté de 6° suivant [110] n'est donc pas la meilleure solution. Certes la couche de GaN est coalescée plus rapidement mais sa qualité cristalline est moindre. Il semble plus adapté d'utiliser des substrats désorientés de 4° à 5° : cela permet d'une part de diminuer la présence de la seconde

orientation, et de limiter le twist moyen de l'orientation majoritaire ainsi que la densité de colonnes d'inversion de polarité tout en permettant une coalescence rapide de la couche de GaN. Il est en effet important au vu des contraintes thermiques de diminuer au maximum l'épaisseur totale pour espérer rendre efficaces les techniques connues de super-réseaux. En comparant ces derniers résultats avec ceux du chapitre III, nous nous rendons compte de l'influence de la technique de croissance (ici EJM ou EPVOM). Enfin, la qualité du matériau dépend de deux points clés inséparables : le twist moyen et la taille des grains.

IV.3. Effet des différents traitements thermiques avant croissance

Dans les précédents chapitres, nous avons montré l'influence de différentes préparations sur l'état de surface de substrats de Si(001) nominal ou désorientés (chapitre II) et sur la qualité du GaN final épitaxié (chapitre III). Deux types de préparation haute température ont alors été mis au point. Chacune d'entre elles consiste en une désoxydation à haute température suivie d'un recuit long à 1000°C, l'une est effectuée sous ultra-vide, l'autre sous hydrogène.

Cette partie a pour objectif de montrer l'efficacité de telles préparations sur la qualité du GaN final épitaxié sur Si(001) et en particulier sur la proportion de l'orientation minoritaire de GaN.

IV.3.1. Effet d'une préparation du substrat à haute température sous ultra-vide : Journal of Crystal Growth 280, pp 44-53 (2005)

L'effet bénéfique d'un recuit préalable du substrat de silicium à haute température sous ultra-vide (voir chap II) sur la proportion de l'orientation minoritaire a été confirmé. En effet, cette dernière diminue sensiblement après une telle préparation.

IV.3.2. Effet d'une préparation du substrat à haute température sous hydrogène

Tout comme pour l'EJM, l'influence de la préparation sous hydrogène a été évaluée. Dans ce cas, le but premier n'est pas de retirer les cristallites de SiC puisque celles-ci ne sont pas/ou plus présentes après la montée en température à 1150°C, sous N₂:H₂, dans le réacteur MOVPE.

Il s'agit surtout de vérifier l'influence de cette préparation sur la proportion de la seconde orientation de GaN. Il faut également garder à l'esprit qu'une passivation 2x1-H est ainsi présente en surface dès le départ, et que, lors de la montée en température dans le réacteur de croissance sous un mélange $N_2:H_2$, il n'est pas improbable que cette passivation soit « entretenue » et reste présente jusqu'à haute température, protégeant en quelque sorte la surface contre les espèces résiduelles NH_x et la nitruration.

L'efficacité de cette préparation de surface est assez proche de celle obtenue par le traitement thermique sous ultra-vide. En effet, la coalescence des grains est facilitée et la proportion de l'orientation minoritaire est plus faible que pour un substrat non préparé (Figure IV.18a-b).

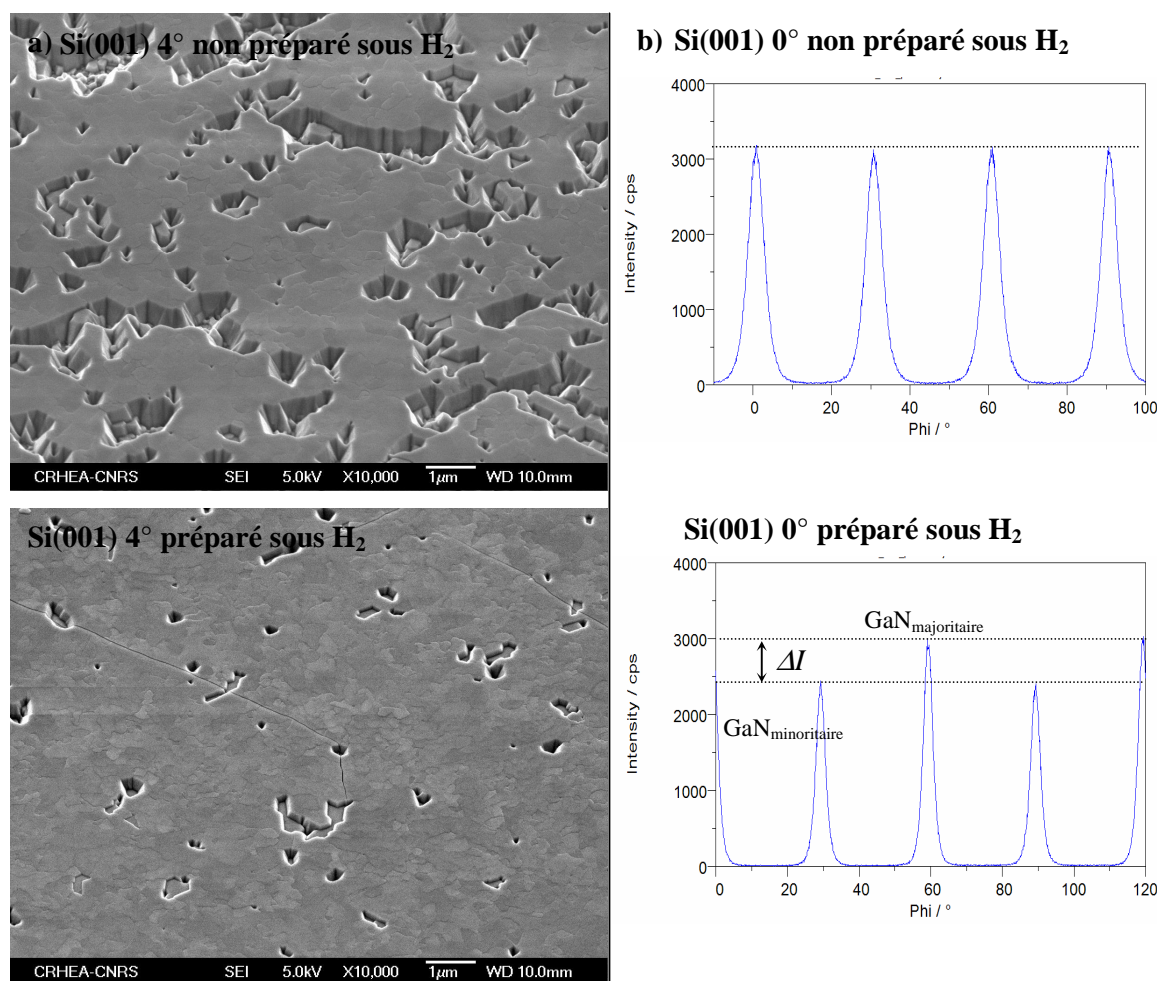


Figure IV. 18 : a) Images MEB de la surface de couches de GaN de 500nm épitaxiées sur un substrat de Si(001) désorienté de 4° suivant [110] ayant subi ou non la préparation post-croissance à haute température sous H₂ ($N_2:H_2$ 20:80; $T_{GaN}=1160^{\circ}C$). b) Scans en phi obtenus par DRX de la raie (103) de couches de GaN de 1.2μm épitaxiées sur un substrat nominal de Si(001) ayant subi ou non la préparation post-croissance à haute température sous H₂.

La qualité du GaN épitaxié en est de ce fait améliorée, nous observons ainsi tout comme pour la préparation sous ultra-vide une diminution de la mosaïcité du cristal (diminution de la largeur à mi-hauteur des raies asymétriques).

Les propriétés optiques suivent la même évolution, et la largeur à mi-hauteur d'un spectre de photoluminescence réalisé à 12K et une excitation à $\lambda=325\text{nm}$ (He-Cd) passe de 42meV à 35meV sur une couche de GaN de 500nm épitaxiée sur Si(001) désorienté de 4° suivant [110] avec préparation de surface et de 38meV à 34meV sur Si(001) désorienté de 5° (Figure IV.19).

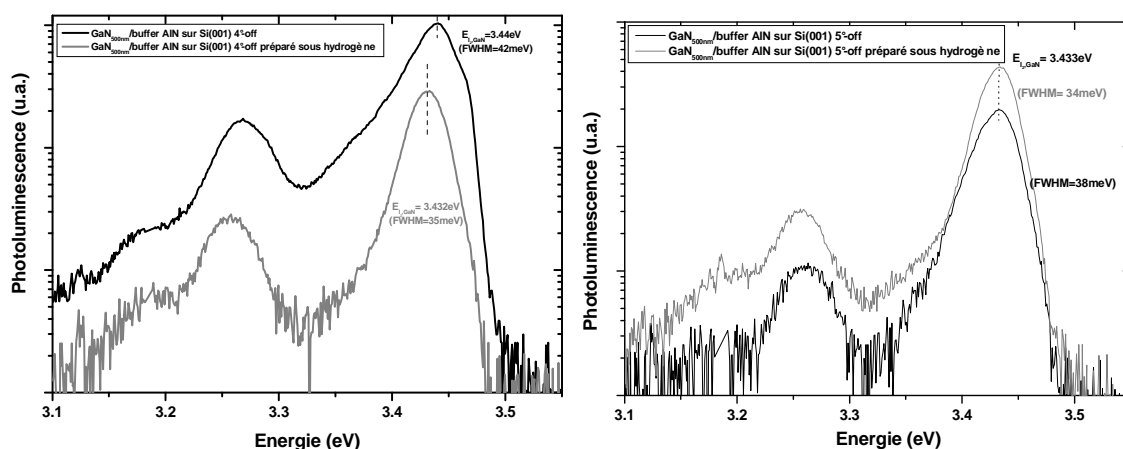


Figure IV.19 : Spectres de photoluminescence réalisés à 12K, avec $\lambda=325\text{nm}$ (HeCd), sur des couches de GaN de 500nm épitaxiées sur Si(001) désorienté de 4° (à gauche) et 5° (à droite) suivant [110] ayant subi ou non une préparation de surface sous hydrogène.

Pour conclure, nous avons pu montrer l'efficacité des deux types de préparation de surface sur la qualité de la couche de GaN finale épitaxiée sur Si(001). Celles-ci permettent de diminuer la présence de la seconde orientation de GaN et, par voie de conséquence, la mosaïcité du cristal est améliorée et la coalescence facilitée. Il est également important de noter que ces effets sont assez similaires à ceux observés en EJM et démontrent l'efficacité de ces préparations de surface pour les deux techniques de croissance. A voir maintenant si cet effet est lié soit à un état de surface plus propre (exempt de résidu d'oxyde par exemple) avant le dépôt de la couche de nucléation, soit à un réel effet de réorganisation des terrasses en surface.

IV.4 Optimisation du procédé de croissance du buffer AlN

Dans les deux premières parties, nous avons montré que l'utilisation de substrats désorientés de 4° à 5° suivant la direction [110] constituait un bon compromis pour obtenir une couche de GaN coalescée avec une seule orientation cristalline et une taille de grains suffisamment importante pour éviter une augmentation du twist moyen; l'efficacité d'une préparation de surface haute température sous vide ou sous hydrogène du substrat avant la croissance a également été mise en avant.

Dans cette partie, nous serons amenés à présenter les différentes optimisations apportées au procédé de croissance du buffer AlN. Des reprises de croissance réalisées sur des buffers AlN épitaxiés préalablement par EJM attesteront que le point faible du procédé de croissance actuel en EPVOM est la qualité du buffer AlN induisant une mosaïcité trop forte dès le départ. Nous nous cantonnerons ainsi à évaluer l'influence de différents paramètres de croissance usuels en EPVOM. Ces résultats ont plus pour objectif de donner une vision globale de la sensibilité aux conditions de croissance du buffer AlN puis du GaN sur silicium (001). Nous développerons ici l'influence de l'épaisseur du buffer AlN ainsi que de certains paramètres importants lors de l'étape de nucléation. Nous verrons ainsi que la marge de manœuvre pour espérer obtenir une couche de bonne qualité* sur l'orientation (001) est beaucoup plus faible que sur l'orientation (111).

IV.4.1. Optimisation de l'étape de nucléation

Le choix de l'utilisation d'un buffer AlN épitaxié à haute température, dès le début de cette étude, a découlé des procédés optimisés depuis les années 2000 au CRHEA sur l'orientation (111) du silicium ; celui-ci a d'ailleurs été confirmé comme ayant été le bon puisqu'au début de l'année 2004, le groupe de Magdeburg en Allemagne a montré que l'utilisation d'un buffer AlN épitaxié à basse température favorisait l'apparition de grains désorientés suivant l'axe [10-12] [26]. Néanmoins, même si cette méthode nous permet d'obtenir du GaN orienté uniquement suivant l'axe \bar{c} [0002], l'étape de nucléation doit être adaptée en conséquence et prendre en compte le fait que pour des températures supérieures à 600°C , la surface de silicium est très sensible à l'ammoniac et a tendance à se nitrurer.

Nous allons développer dans la partie suivante l'influence de l'étape de nucléation. Deux méthodes de nucléation ont déjà été envisagées lors de la croissance via un buffer d'AlN haute température sur Si(111). Soit celle-ci passe par une légère nitruration de surface

* Nous définirons par matériau de bonne qualité, un matériau possédant le moins de rugosité possible donc coalescé, et une mosaïcité la plus faible possible donc avec une seule orientation cristalline.

du silicium avant la croissance de l'AlN, soit celle-ci passe par une exposition à l'aluminium avant exposition à l'ammoniac. La première méthode consiste à venir former localement une couche incomplète de SiN, assimilée à un masque, à la surface du silicium et la seconde consiste au contraire à éviter la formation d'une telle couche intermédiaire.

Afin de trouver les conditions de nucléation optimales, nous avons réalisé 5 échantillons formés d'une couche de 600nm de GaN épitaxiée à 1160°C et 100mbar (avec $V_g = 0.6\mu\text{m/h}$ et un rapport $V/\text{III} = 2750$) sur un buffer d'AlN de 100-120nm épitaxié à 1150°C et 50mbar ($V_g = 0.12\mu\text{m/h}$).

Nous avons donc testé 5 temps d'exposition de la surface de silicium à l'aluminium à 1150°C avant injection de l'ammoniac correspondant à 0 Mc (ouverture Al et NH_3 simultanément), 0.4 Mc (3s), 0.65Mc (5s), 0.9 Mc (7s) et 1.3Mc (10s) d'AlN*. D'après la figure IV.20, nous remarquons l'existence d'un optimum. Nous notons, en effet, que la coalescence des grains est facilitée lors de l'augmentation du pré-dépôt d'aluminium pour atteindre une coalescence complète pour un pré-dépôt correspondant à 0.65Mc d'AlN. Néanmoins, une fois cette quantité dépassée, la coalescence redevient incomplète. Les mesures réalisées en diffraction des rayons X attestent d'une amélioration de la qualité cristalline du GaN avec cette quantité d'aluminium pré-déposée puisque la largeur à mi-hauteur de la rocking curve de la raie (0002) du GaN, relative au tilt, passe de 3.36° (0Mc) à 0.67° (0.65Mc) et l'intensité des raies est augmentée d'un facteur 2,5. Enfin, la mosaïcité définie par la largeur à mi-hauteur de la rocking curve de la raie (30-32) ne cesse de diminuer. Une évolution similaire des propriétés optiques est observée sur les spectres de photoluminescence réalisés à 12K. Nous remarquons, en effet, une largeur à mi-hauteur du pic d'émission de l'exciton I_2 non relaxé minimale de 26meV pour un pré-dépôt de 0.65Mc. Bien sûr, l'état de contrainte varie avec la coalescence des grains et ainsi est maximum après ce pré-dépôt puisque le bord de bande de GaN est à 3.425eV. A première vue, il est ainsi nécessaire de recouvrir la surface de silicium par une certaine quantité d'aluminium pour favoriser la nucléation de l'AlN en évitant, par exemple, la formation de SiN_x , ou par un raisonnement quasi identique, nous pourrions dire qu'il faut une certaine quantité d'aluminium pour former suffisamment d'AlN pour favoriser la nucléation.

*Nous avons préféré donner la quantité d'aluminium déposée en mono-couches équivalentes d'AlN puisqu'il s'agissait de la seule valeur réellement évaluée grâce à la vitesse de croissance de l'AlN. 1 mono-couche (Mc) d'aluminium sur AlN équivaut à $7,15 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$ et une mono-couche d'AlN équivaut à 2.491\AA . Pour donner la quantité d'Aluminium déposée en mono-couches sur la surface de silicium il nous aurait fallu connaître le coefficient de collage à cette température et à cette pression. Pour comparaison, 1 mono-couche d'aluminium sur Si(001) non reconstruit (2 liaisons pendantes par atome) équivaut à $6,78 \cdot 10^{14} \times 2 \text{at.cm}^{-2}$ soit $1,35 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$.

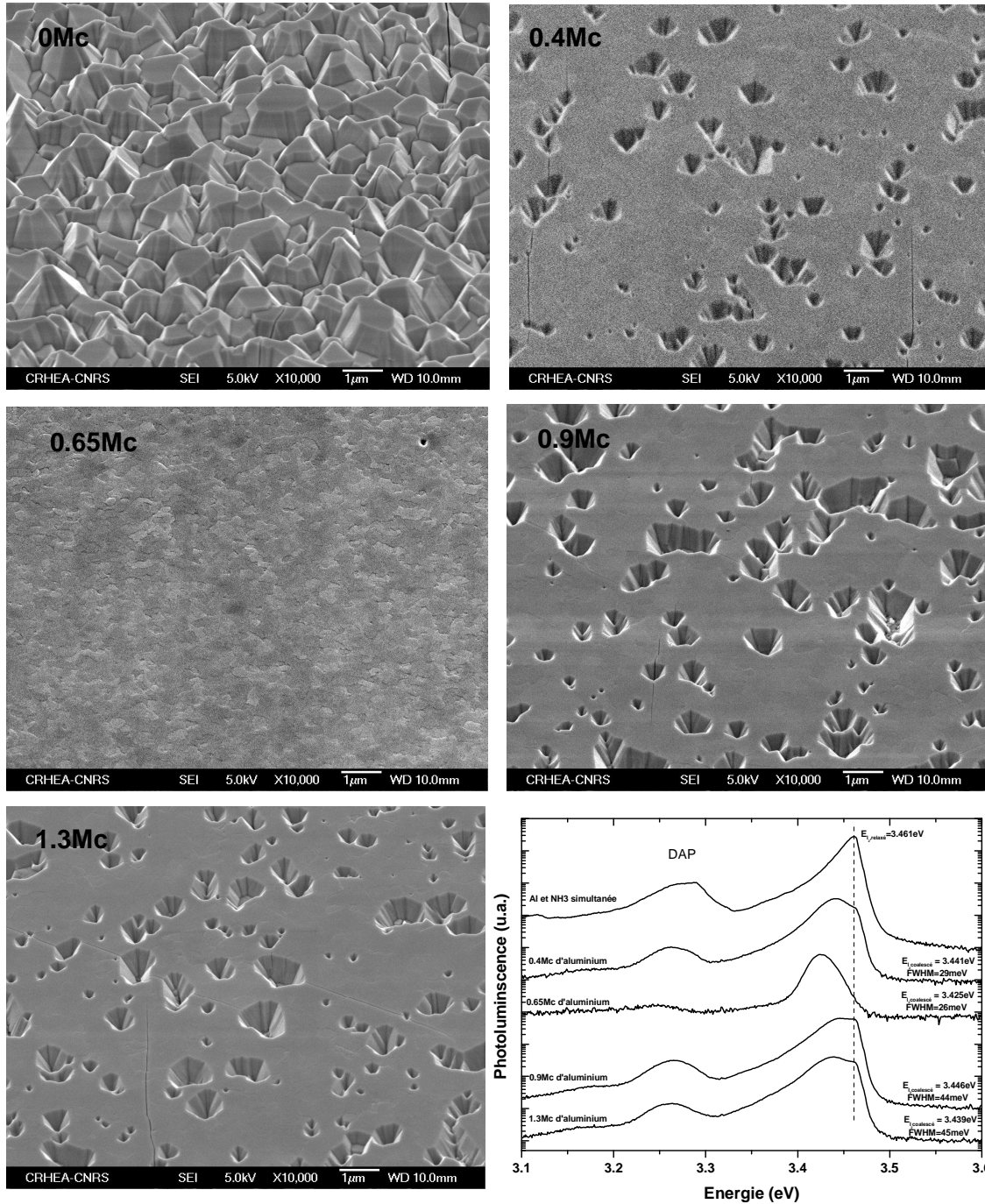


Figure IV.20 : Images MEB des surfaces des couches de GaN (600nm) épitaxiées sur un buffer AlN (110nm) après exposition à 0Mc, 0.4Mc, 0.65Mc, 0.9Mc et 1.3Mc d'aluminium (sur AlN) de la surface de silicium ($T=1150^{\circ}\text{C}$). En bas à droite : spectres de photoluminescence réalisés sur ses 5 mêmes échantillons à 12K ($\lambda=244\text{nm}$).

Une mono-couche d'aluminium pseudomorphique sur Si(001) non reconstruit soit $1,35 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$ correspond à environ 0.2Mc d'aluminium sur AlN. Pour éviter toute nitruration, la

surface de silicium devrait donc être recouverte d'au moins cette quantité d'aluminium. Enfin, si la quantité d'atomes d'aluminium est trop importante à la surface du silicium, il est susceptible de se former une zone liquide composée de silicium et d'aluminium [diagramme binaire Al-Si/ eutectique autour de 600°C] ou intermétallique. Le dépôt d'environ 0.65Mc d'aluminium serait peut-être le juste milieu entre ces deux effets.

Le deuxième point important à évaluer a été la température de l'étape d'exposition. Pour ce faire, nous avons réalisé 2 couches de GaN épaisses de 600nm environ épitaxiées sur un substrat désorienté de 5° et dans les mêmes conditions sur un buffer d'AlN de 110nm-120nm : les étapes d'exposition à l'aluminium (0.65Mc) puis la croissance ont été réalisées à 1135°C et 1165°C. Les spectres de photoluminescence réalisés à 12K avec le laser Argon doublé ($\lambda=244\text{nm}$) montrent l'apparition d'un pic de défauts important à 3.38eV similaire à celui observé sur les substrats désorientés de 6° (Figure IV.21).

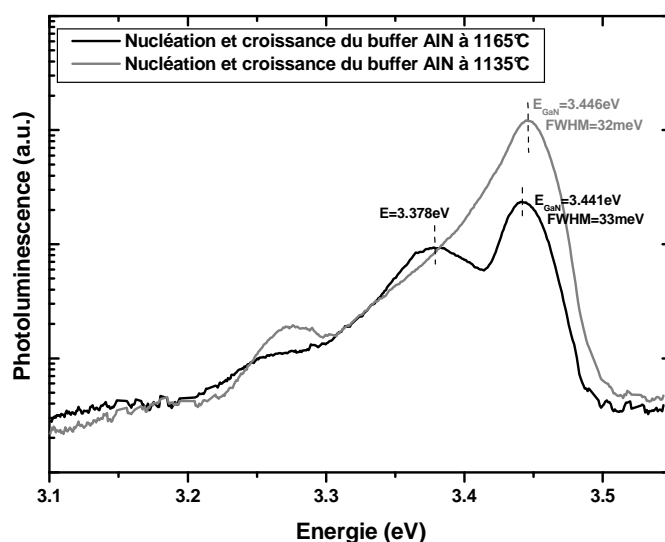


Figure IV.21 : spectres de photoluminescence à 12K ($\lambda=244\text{nm}$) réalisés sur 2 échantillons de GaN épitaxiés à 1160°C sur un buffer d'AlN dont la croissance et la nucléation (0.65Mc d'Al) ont eu lieu à 1135°C et 1165°C, sur un substrat de silicium (001) désorienté de 5°.

Enfin, la couche de GaN épitaxiée sur le buffer AlN à 1165°C possède un état de contrainte extensif plus important avec une émission du bord de bande à 3.441eV contre 3.448eV sur le buffer déposé à 1135°C.

IV.4.2. Influence de l'épaisseur du buffer AlN

Hormis la pression et l'influence de la température que nous ne développerons pas ici, l'épaisseur du buffer AlN a été étudiée. Il est important de rappeler que ce que l'on appelle « buffer », dans notre cas en AlN, sert de couche « d'accroche » pour le GaN de par la faible épaisseur mais participe également à la qualité du GaN final de par sa morphologie (taille de grains et rugosité) et sa mosaïcité. L'effet de la température est développé succinctement dans l'ANNEXE C. Dans cette partie nous nous cantonnerons à l'étude de l'influence de l'épaisseur du buffer AlN sur la qualité cristalline du GaN. L'AlN et le GaN ont été déposés dans les conditions de croissance suivantes sur un substrat désorienté de 5° suivant [110]:

- AlN : 1150°C à 50mbar sous $\text{N}_2:\text{H}_2$ 50:50.
- GaN : 1160°C à 100mbar sous $\text{N}_2:\text{H}_2$ 50:50 ; rapport V/III: 2750 ; épaisseur: 600nm.

Il est intéressant de noter, tout d'abord, qu'un buffer classique de 30-40nm d'AlN produit un mode de croissance 2D du GaN sur Si(111), tandis que sur Si(001) désorienté, la coalescence n'est toujours pas complète pour une épaisseur de GaN de $1\mu\text{m}$. Pour notre étude, nous avons fait varier l'épaisseur d'AlN : 80nm, 120nm et 150nm. Dans les trois cas étudiés ici, la coalescence est quasi totale avec néanmoins une légère évolution, puisque le nombre de trous de coalescence ne cesse de diminuer avec l'augmentation de l'épaisseur du buffer. En plus de cette observation, le point le plus marquant est la variation notable du twist moyen. Effectivement, celui-ci diminue proportionnellement avec l'épaisseur du buffer, passant ainsi de $5,2^\circ$ à $3,7^\circ$ d'après les largeurs à mi-hauteur déduites par diffraction des rayons X et les rocking curves des raies asymétriques (30-32) du GaN (Figure IV.22). La largeur à mi-hauteur de la raie symétrique (0002) reste par contre constante et égale à $0,81^\circ$ quelle que soit l'épaisseur.

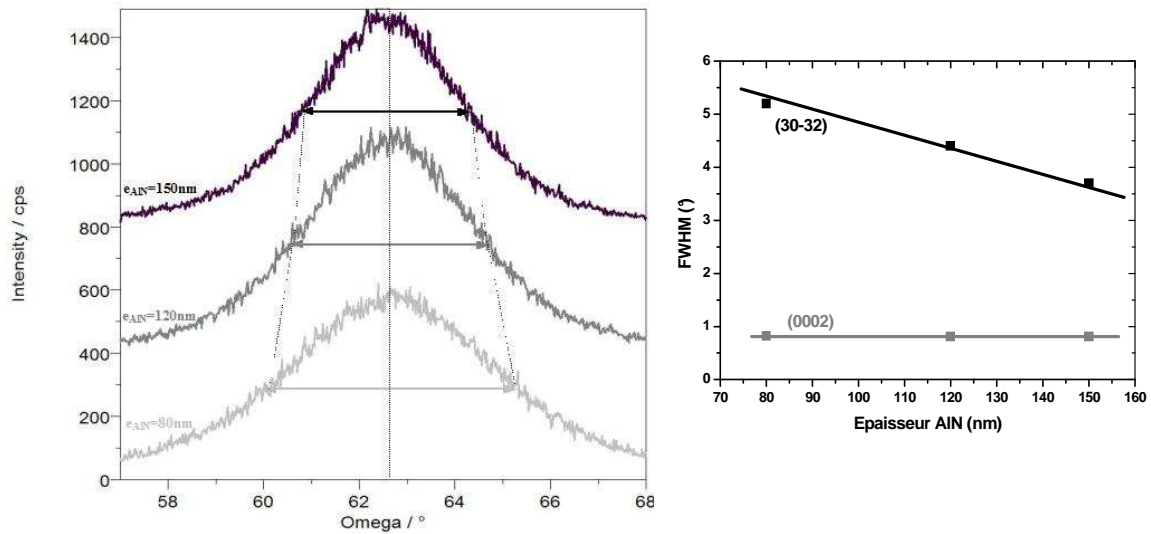


Figure IV.22: A gauche : spectres de diffraction des rayons X des rocking curves de la raie asymétrique (30-32) de couches de GaN de 600nm épitaxiées sur un buffer AlN de 80nm, 120nm et 150nm. Chaque courbe est décalée volontairement de 400cps. A droite : Evolution des largeurs à mi-hauteur des rocking curves des raies (0002) et (30-32) sur ces mêmes couches.

D'après ces résultats, la mosaïcité du GaN diminue avec l'épaisseur du buffer AlN. L'explication la plus probable de ce phénomène peut être l'amélioration de la qualité du buffer AlN avec l'épaisseur. Les spectres de photoluminescence réalisés à 12K avec un laser à $\lambda=244\text{nm}$ confirment également l'amélioration des propriétés optiques entre un buffer de 80nm et un buffer de 120 ou 150nm (Figure IV.23). Si l'on prend en compte uniquement le pic d'émission de I_2 (en négligeant la partie relaxée), la largeur à mi-hauteur reste constante et égale à 35meV, par contre la largeur pour $I_2/10$ double entre ces deux « familles ». Une émission autour de 3.38eV est présente pour la couche de GaN sur un buffer de 80nm. Au vu du rapport d'intensité, nous ne pouvons assimiler celle-ci à une réplique phonon, néanmoins celle-ci pourrait être assimilée à celle observée dans les parties précédentes semblant être liée aux colonnes d'inversion de polarité. Il serait, en effet, intéressant de vérifier quels défauts sont sensibles à l'épaisseur du buffer.

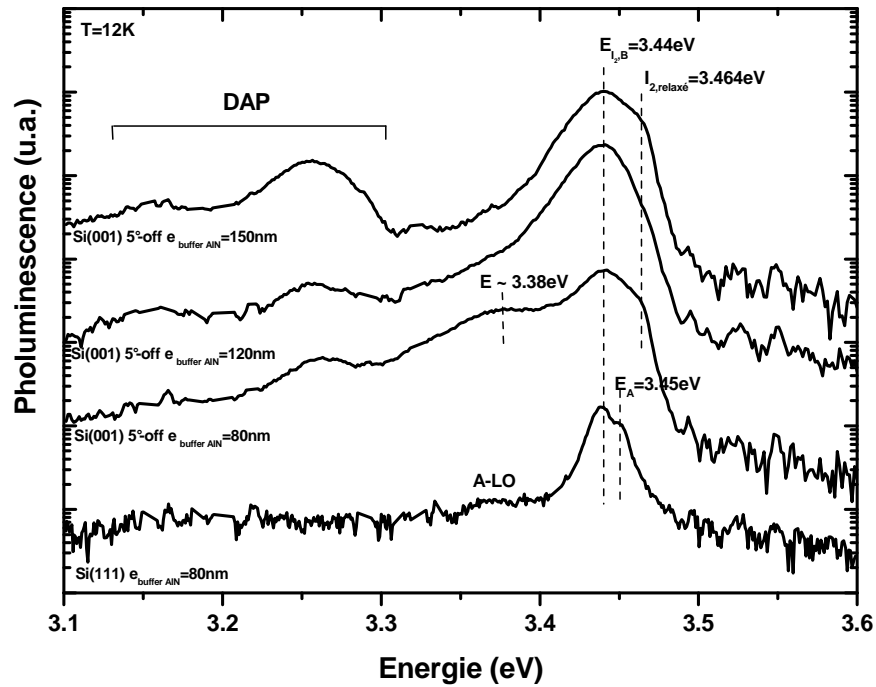


Figure IV.23 : spectres de photoluminescence réalisés à 12K et $\lambda=244nm$ de couches de GaN de 600nm épitaxiées sur un buffer d'AlN de 80nm, 120nm et 150nm sur Si(001) désorienté de 5° suivant [110] et une couche de référence de même épaisseur sur Si(111).

Remarquons que compte tenu de l'écart en énergie entre le bord de bande I_2 à 3.44eV et l'exciton A à 3.45eV qui est de 10meV sur Si(111), et si l'on se réfère à la figure I.5 du chapitre 1, l'émission du bord de bande est liée à la recombinaison de l'exciton B lié au donneur ($I_{2,B}$). Contrairement à nos attentes, l'état de contrainte ne semble pas varier avec l'épaisseur du buffer puisque le bord de bande $I_{2,B}$ reste à 3.44eV, tout comme sur Si(111), correspondant à une déformation extensive habituelle de $\sim 0.3\%$.

Dans cette dernière partie, nous avons ainsi pu nous rendre compte de la sensibilité de l'étape de nucléation et de la nature du buffer (épaisseur, température de croissance). Un temps d'exposition de 0.65Mc à 1150-1160°C sur une épaisseur de 120nm semble être un bon compromis dans ce réacteur pour obtenir de façon répétable des couches de GaN avec une bonne coalescence et des qualités optique et cristalline honorables.

IV.4.3. Structure hybride EJM -EPVOM

Au-delà des optimisations précédentes, il est intéressant de comparer la qualité du buffer AlN haute température réalisé en EPVOM avec celui réalisé en EJM (Chap. III). Cela nous permet, en effet, d'une part de voir si l'un ou l'autre est améliorable, et d'autre part, dans le cas de l'EPVOM, de localiser le point faible du procédé de croissance réalisé sur Si(001) (le buffer AlN ou bien la croissance du GaN).

Pour cette étude, nous avons donc réalisé deux structures sur Si(001) désorienté de 5° suivant [110]. La première (structure A) comporte un buffer AlN de 120nm épitaxié à 1150°C et une couche de GaN de 500nm déposée par EPVOM à 1160°C ; la deuxième (structure B) comporte un buffer AlN et une dizaine de nanomètres de GaN déposés par EJM suivis d'une reprise de croissance du GaN par EPVOM (Figure IV. 24). Le GaN pré-déposé par EJM doit permettre d'éviter les problèmes d'oxydation de l'AlN lors du transfert de réacteur. Lors de la reprise de croissance par EPVOM, l'ammoniac est injecté dans le réacteur à partir de 500°C pour éviter toute détérioration de la surface.

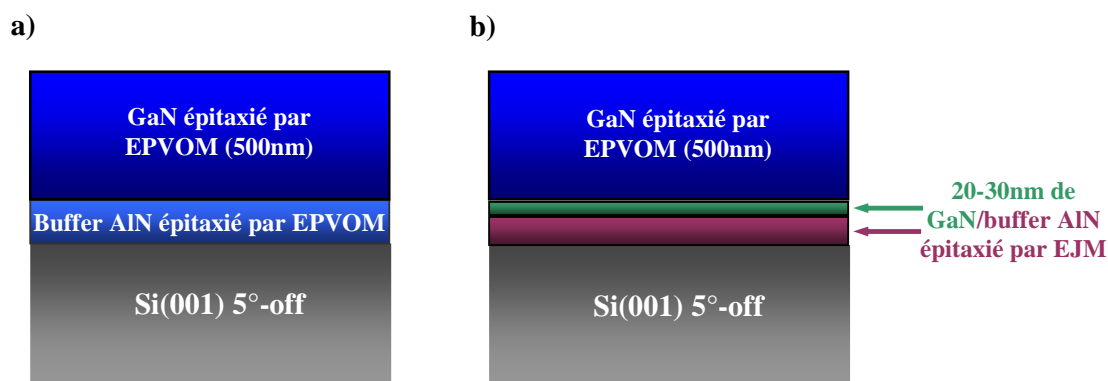


Figure IV.24 : a) schéma de la structure A de l'échantillon tout EPVOM et b) schéma de la structure B de l'échantillon comportant un buffer AlN épitaxié par EJM puis une couche de GaN épitaxiée par EPVOM.

Les images AFM de la surface de GaN de ces couches montrent une morphologie totalement différente (Figure IV.25). En effet, aucun trou de coalescence n'est visible en surface de l'échantillon B. La présence de la couche de GaN pré-déposée par EJM induit un mode de croissance bidimensionnel et non tridimensionnel. A première vue, la taille des

grains obtenus sur cet échantillon est plus petite, néanmoins, le twist moyen semble beaucoup plus faible que sur l'échantillon A. En effet, en majorité les dislocations sont suffisamment espacées pour pouvoir les distinguer ce qui atteste d'un twist entre grains assez faible. Enfin, on observe beaucoup moins de joints de grains comme ceux indiqués par les flèches, c'est-à-dire avec un périmètre important et un faible espacement entre dislocations. Une analyse MET en vue plane de ces couches est nécessaire pour confirmer ces observations et s'affranchir des effets trompeurs de la rugosité de surface. Les largeurs à mi-hauteur obtenues par DRX de la rocking curve de la raie symétrique (0002) et de la raie asymétrique (30-32) sont environ 1,5 fois plus faibles que pour une couche toute EPVOM, et respectivement de $0,42^\circ$ (soit 1512 arcsec) et $1,9^\circ$ ce qui confirme bien l'impression d'un twist moyen plus faible. Il est assez étonnant de constater que cette valeur est plus faible que pour un échantillon de la même épaisseur réalisé entièrement en EJM directement sur un buffer d'AlN.

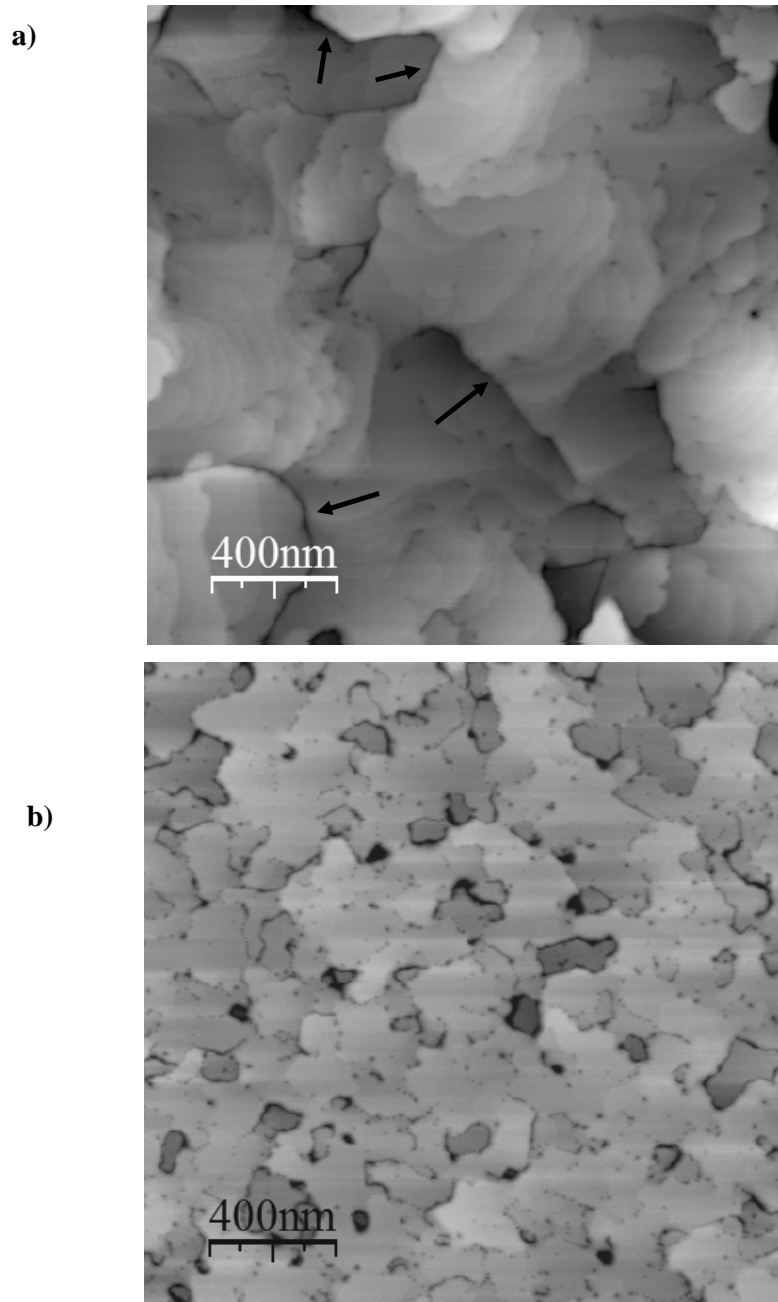


Figure IV. 25 : Images AFM ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) a) d'une couche de GaN de 500nm épitaxiée sur un buffer AlN réalisé par EPVOM b) d'une couche de GaN de 500nm épitaxiée par EPVOM sur un buffer AlN pré-déposé par EJM.

Le spectre de photoluminescence de l'échantillon B réalisé à 12K présente une largeur du bord de bande du GaN à 3,433eV ce qui correspond à une déformation extensive autour de 0,35% tandis que la largeur à mi-hauteur est évaluée à 32meV (Figure IV.26). Ces valeurs assez élevées pourraient laisser supposer la présence d'une contrainte extensive intrinsèque à la température de croissance liée à la faible taille des grains, induisant une forte contrainte résiduelle et un élargissement de la largeur à mi-hauteur malgré les résultats obtenus en diffraction des rayons X.

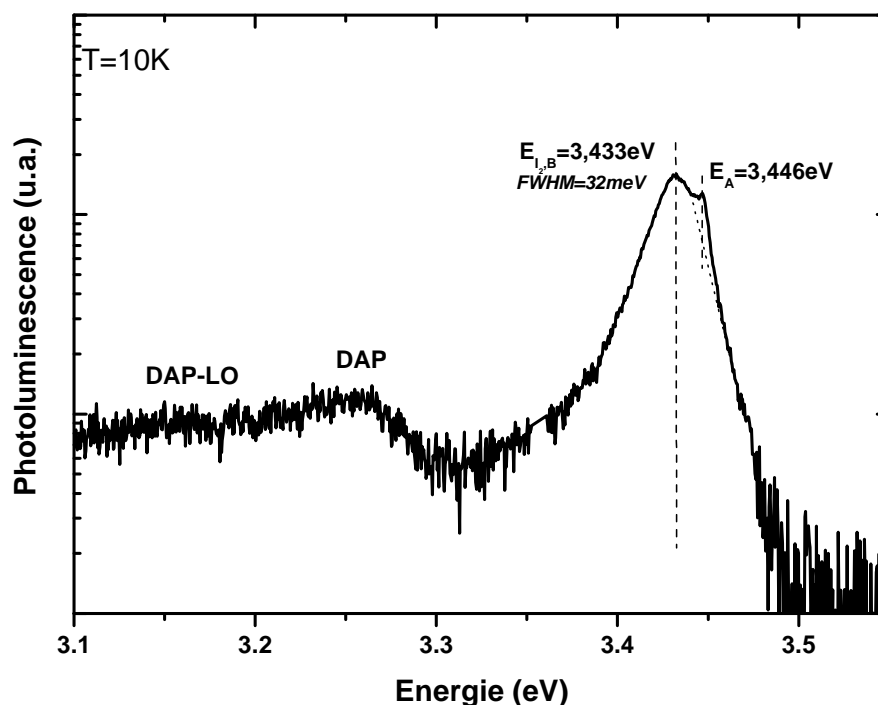


Figure IV.26 : Spectre de photoluminescence réalisé à 10K sur l'échantillon B ($\lambda=325\text{nm}$).

Pour conclure cette comparaison, malgré un état de contrainte plus important, la qualité d'une couche de GaN épitaxiée par EPVOM sur un buffer d'AlN réalisé par EJM et comportant quelques nanomètres de GaN est supérieure à celle d'une couche de GaN entièrement réalisée par EPVOM. A la vue du twist moyen de cet échantillon, deux explications sont possibles : soit la qualité du buffer AlN réalisé en EJM est meilleure, soit la couche de GaN pré-déposée couplée à la plus faible rugosité du buffer EJM ont facilité la nucléation. Ces deux suppositions sont des voies de travail pour le futur. Pour terminer cette étude, d'autres essais de reprise de croissance ont été menés en parallèle pour évaluer l'efficacité d'un super-réseau AlN/GaN en EPVOM par rapport à une alternance AlN/GaN réalisée en EJM (ANNEXE C).

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en avant différents aspects liés à la surface de silicium (001). Tout d'abord, tout comme en EJM, la seconde orientation à 30° , induite par la présence des deux types de terrasses S_A et S_B et de marches mono-atomiques sur la surface (001), limite la coalescence des grains de GaN. Ainsi, le mode de croissance du GaN est principalement tridimensionnel (3D) sur Si(001) tandis que celui-ci est déjà bidimensionnel (2D) pour des épaisseurs de 100-150nm sur Si(111). La coalescence des grains est facilitée de fait en diminuant la présence de la seconde orientation par l'utilisation, tout comme en EJM, de substrats désorientés suivant la direction [110]. Sa proportion atteint l'ordre du pour cent avec des substrats désorientés de 4° à 6° . Néanmoins, malgré une diminution constante de la proportion en fonction de la désorientation, l'utilisation d'un substrat vicinal de 6° n'est pas la garantie d'une couche de GaN de qualité puisque vient s'y ajouter une modification de la structure cristalline. En effet, comme nous avons pu le voir dans les chapitres précédents, la taille des terrasses diminue avec l'augmentation de la désorientation et il n'est alors pas impossible de penser que la densité de germes augmente, et que par voie de conséquence, l'annihilation du twist entre grains est moins efficace. Cet effet facilite également la coalescence mais cependant augmente la densité de défauts tels que les dislocations et les colonnes d'inversions de polarité. Contrairement à ce qui a été vu en EJM, un optimum entre coalescence, twist moyen et proportion de la seconde orientation existe pour une désorientation comprise entre 4° et 5° . Le mode de croissance de chaque technique pourrait expliquer cette différence.

L'efficacité des préparations de surface développées au chapitre II a été évaluée. Dans les deux cas, que ce soit la préparation haute température sous ultra-vide et la préparation haute température sous hydrogène, la proportion de la seconde orientation est plus faible que pour une surface non préparée. Il en découle une plus faible mosaïcité et de meilleures propriétés optiques. Ces résultats viennent soit confirmer un changement de l'organisation des terrasses en surface du silicium par ces traitements comme cela a été observé en EJM, soit induire un effet sur l'état de surface (oxyde,...).

Contrairement à la croissance sur Si(111), la nitruration de la surface (001) du silicium ne permet aucune croissance de qualité. Il est alors indispensable de commencer l'étape de nucléation par le dépôt d'une certaine quantité d'aluminium limitant d'une part la nitruration du silicium et permettant la formation d'une quantité suffisante d'AlN. En effet, malgré cette

optimisation, les images MET en haute résolution de l'interface AlN/Si(001) révèlent toujours la présence d'une zone amorphe de l'ordre de 3-4 monocouches localement.

Finalement, l'épaisseur du buffer d'AlN joue un rôle important sur la qualité du GaN épitaxié. Contrairement au cas du Si(111), où l'épaisseur optimale d'AlN était de 20-40nm, celle-ci doit être d'au moins 120nm dans le cas d'un substrat de silicium orienté (001). L'amélioration de la qualité du buffer reste donc un point critique en EPVOM. Cette étude a été complétée dernièrement par des essais de croissance du buffer à différentes températures (ANNEXE C). Une étude de reprise de croissance de couches de GaN fines (30nm) épitaxiées préalablement sur Si(001) par EJM a été testée. La qualité du GaN épitaxié sur ces dernières étant bien meilleure, l'amélioration du buffer AlN sera un point sensible dans la suite de cette étude. Il sera intéressant également d'évaluer la teneur en silicium des différents buffers puisque nous savons que le silicium facilite à fortes proportions le mode de croissance 3D [6].

Pour conclure ce chapitre, un point reste à noter : la totalité des couches coalescées réalisées en EPVOM sur Si(001) sont fissurées même pour de faibles épaisseurs de l'ordre de 300-400nm. Malgré les optimisations du procédé, l'insertion de super-réseaux standard AlN/GaN de 10 ou 20 alternances a été essayée malheureusement sans réel succès (ANNEXE C). Après 4 super-réseaux AlN/GaN, la densité de fissures a certes diminué, mais la morphologie de surface laisse supposer que le twist moyen entre grains reste important. L'effet de compression induit par le super-réseau semble trop faible pour entraîner le système d'annihilation des dislocations traversantes de type a (formation de boucles). Les résultats obtenus en parallèle à Magdeburg par Schulze et al ont montré, dans ce cas, une meilleure efficacité de l'insertion de 4 couches fines d'AlN. Cette technique n'a pas été testée dans notre cas. L'utilisation d'une couche tampon de type AlGaIn entre le buffer d'AlN et la couche de GaN peut être une voie à ne pas négliger en vue de faciliter la croissance bidimensionnelle tout en induisant un système d'annihilation des défauts par une mise en compression de la couche.

Finalement, la méthode de croissance du GaN sur substrat de silicium (001) par EPVOM reste plus délicate que l'EJM. La qualité médiocre des buffers d'AlN utilisés jusqu'alors ne permet pas, actuellement, l'obtention de structures non fissurées de qualité comparable. Aucune publication ne rapporte la densité de dislocations dans les meilleures couches reportées en EPVOM par Schulze et al.

Références chapitre IV

- [1] H. Lahrèche, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia Antipolis 2000
- [2] E. Feltin, B. Beaumont, M. Laügt, P. De Mierry, P. Vennéguès, H. Lahrèche, M. Leroux, P. Gibart, Appl. Phys. Lett. **79**, 3230 (2001)
- [3] E. Feltin, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia Antipolis, chap. IV, 2003
- [4] A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez, A. Alam, M. Heuken, A. Krost, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L1183 (2000)
- [5] S. Joblot, E. Feltin, E. Beraudo, P. Vennéguès, M. Leroux, J. Crystal Growth **280**, pp44-53 (2005)
- [6] H. Lahrèche, P. Vennéguès, B. Beaumont and P. Gibart, J. Crystal Growth **205**, 245-252 (1999)
- [7] S. Raghavan and Joan M. Redwing, J. Appl. Phys. **96**, 2995 (2004)
- [8] E. Feltin, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia Antipolis, chap. IV, 2003
- [9] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennéguès, J. Massies and P. Gibart, Materials science and engineering B **50**, pp97-104 (1997)
- [10] S. Fischer, G. Steude, D. M. Hofmann, F. Kurth, F. Anders, M. Topf, B. K. Meyer, F. Bertram, M. Schmidt, J. Christen, *et al*, J. Crystal Growth **189/190**, p556-560 (1998)
- [11] R. Liu, A. Bell, F.A. Ponce, Appl. Phys. Lett. **86**, 021908 (2005)
- [12] Y.T. Rebane et al, Phys. Stat. Sol. (a) **164**, 141 (1996)
- [13] J. Bai, M. Dudley, L. Chen et al, J. Appl. Phys. **97**, 116101 (2005)
- [14] K. W. Mah, E. McGlynn, J. Castro, J. G. Lunney, J-P. Mosnier, D. O'Mahony and M. O. Henry, J. Crystal Growth **222**, 497-502 (2001)
- [15] Q. K. Xue, Q. Z. Xue, S. Kuwano, K. Nakayama, T. Sakurai, I. S. T. Tsong, X. G. Qiu and Y. Segawa, J. Crystal Growth **229**, 41-47 (2001)
- [16] T. F. Huang, A. Marshall, S. Spruytte and J. S. Harris Jr., J. Crystal Growth **200**, pp 362 (1999)
- [17] T. Kurobe, Y. Sekiguchi, J. Suda, M. Yoshimoto, H. Matsunami, Appl. Phys. Lett. **73**, 2305 (1998)
- [18] G.D. Chen, M. Smith, J.Y. Lin, H.X. Jiang, J. Appl. Phys. **79**, 2675 (1996)
- [19] P.A. Grudowski, A.L. Holmes, C.J. Eiting, R.D. Dupuis, Appl. Phys. Lett. **69**, 3626 (1996)
- [20] H. Lahrèche, Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia Antipolis, p147 (2000)
- [21] J. Menniger, U. Jahn, O. Brandt, H. Yang, K. Ploog, Phys. Rev. B **53**, p1881 (1996)
- [22] J. E. Northrup, J. Neugebauer, L.T. Romano, Phys. Rev. Lett. **77**, pp. 103-106 (1996)
- [23] P. Ruterana, B. Barbaray, A. Béré, P. Vermaut, A. Hairie, E. Paumier, G. Nouet, Phys. Rev. B **59**, pp 15917-15925 (1999)

- [24] G.P. Dimitrakopoulos, Ph. Komninou, R.C. Pond, Phys. Stat. Sol. b **227**, 45-92 (2001)
- [25] Schulze et al, poster ICNS6 Bremen (2005)
- [26] F. Schulze, A. Dadgar, J. Bläsing, A. Krost, Appl. Phys. Lett. **84**, pp4747-4749 (2004)

CHAPITRE V : Dispositifs hyperfréquences

V.1. Les transistors HEMT et leurs applications

L'utilisation de dispositifs de puissance dans les systèmes de télécommunication ne cesse de s'accroître. Depuis maintenant quelques années, ce domaine est dominé par les transistors de puissance à base de silicium (LD-MOS), ou encore les transistors de puissance à base de GaAs (HEMT, PHEMT, HBT....). Néanmoins, pour des raisons intimement liées au matériau, le champ d'applications de ces dispositifs semble limité en fréquence et en puissance. Deux nouvelles filières de matériaux sont d'ores et déjà prévues pour remplacer et étendre les performances de ces dispositifs ; deux matériaux à grand gap tels que le SiC et bien entendu le GaN sont pressentis. Ces matériaux possèdent, outre leur grand gap, un fort champ de claquage (E_c) et une importante vitesse de saturation des électrons (v_s) rendant favorable leur utilisation pour des applications à haute fréquence et haute puissance. Il semblerait, tout de même, que la possibilité d'obtenir des porteurs à haute mobilité, par la formation de gaz 2D par exemple, favorise le GaN par rapport au SiC pour les applications à haute fréquence. La figure de mérite de Johnson (JFOM : Johnson Figure of Merit) pour les dispositifs hyperfréquences définie par $(E_c v_s / 2\pi)^2$ est de l'ordre de 750 pour GaN contre seulement 390 pour SiC, et, pour repère, 2 pour le GaAs si on la normalise à 1 pour le silicium. Le SiC présente une conductivité thermique importante facilitant la dissipation de la chaleur et est ainsi plutôt dédié aux composants redresseurs de type diode Schottky. Le tableau V.1 résume à nouveau les propriétés de chacune des filières. Il est important de noter que le grand gap permet d'envisager une tenue en température de ces dispositifs encore meilleure.

	Si	GaAs	SiC	GaN	
Gap E_g (eV)	1.1	1.4	2.4 (cubique) 3.3 (2H)	3.4	Forte tension et température d'utilisation
Champ de claquage (10^6 V/cm)	0.3	0.4	4	>5	Forte tension
Vitesse de saturation v_s (10^7.cm/s)	1	2	2	2.5	Hautes fréquences
Mobilité des électrons μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	1400	8500 (gaz 2D)	600	1500 -2200 (gaz 2D)	Hautes fréquences

Tableau V.1 : Récapitulatif des paramètres caractéristiques pour chaque filière (E_g , E_c , v_s , μ) à T=300K.

L'utilisation future des transistors de puissance à base de GaN devrait donc trouver sa place dans le domaine civil, dans les infrastructures commerciales « wireless » telles que les transistors RF pour les stations de base W-CDMA (applications Wi-MAX : broadband wireless access protocol wireless last mile high-speed coverage ; 2.5-2.7GHz/3.4-3.6GHz/5.73-5.85GHz), les WLAN de nouvelles générations (wireless local-area networks), et, dans le domaine militaire, dans les radars ou les RF-Power MMICs (Monolithic Microwave Integrated Circuit) (Figure V.1).

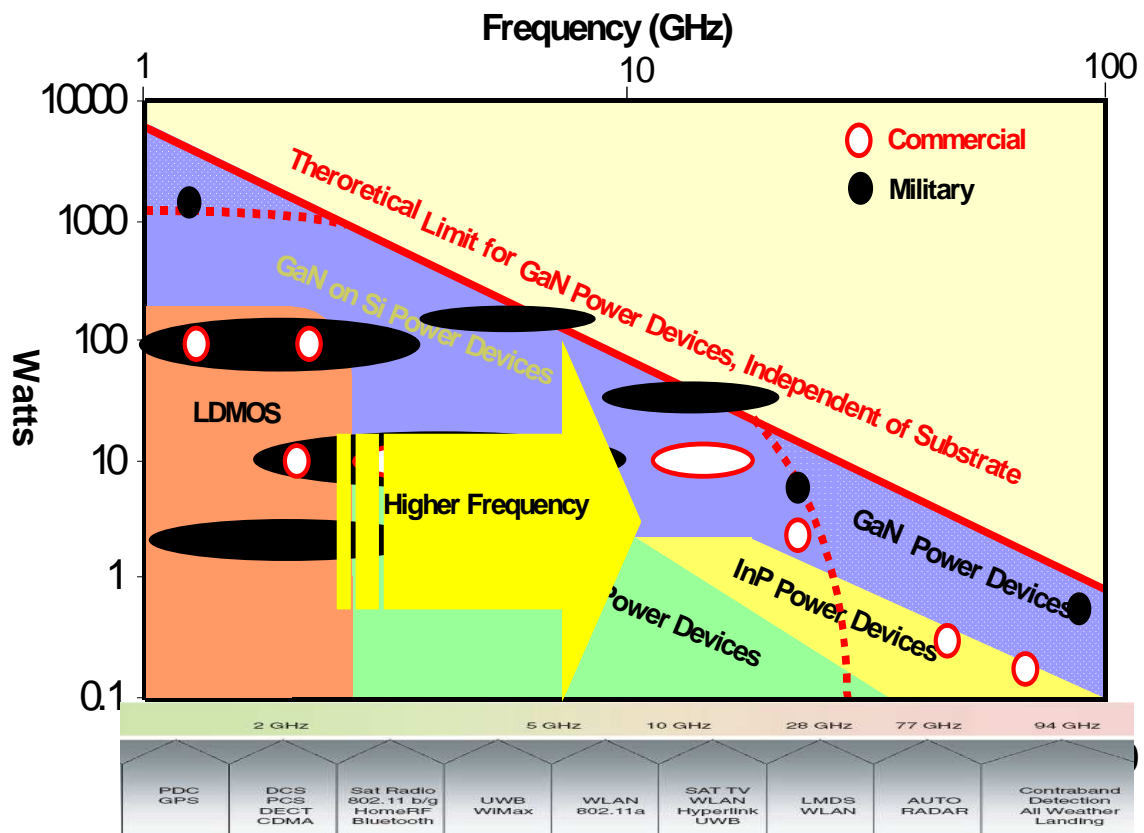


Figure V.1 : La place du GaN dans les télécommunications. Les pointillés rouges délimitent le domaine d'application des dispositifs GaN sur Silicium. (Source Nitronex)

Maintenant, le tableau V.2. nous donne un bref état de l'art des performances des transistors HEMT GaN réalisés par hétéro-épitaxie sur carbure de silicium et sur silicium. Celles-ci sont d'ailleurs de plus en plus proche les unes des autres.

	F > 2GHz Dispositifs pour station de base	F = 10GHz	Facteur de bruit à 10GHz	F = 18GHz
SiC	Fujitsu 12/2003 : 174W à 63V Rendement de drain = 40% Toshiba 11/2005 : 174W à 6GHz	P_{out-cw} = 12W/mm PAE = 40.5% <i>(Lg = 0.7μm)</i> <i>Univ de</i> <i>Californie[1]</i>	 <i>Nf min = 0.8dB</i>	 P_{out-cw} = 9.1 W/mm PAE < 24% <i>(Lg = 0,25μm)</i> <i>Univ de Illinois</i> <i>2005[2]</i>
Si (111)	Nitronex 07/2004: 138W (/72mm soit 1.9W/mm) 16.3dB Rendement de drain = 62%	P_{out-cw} = 7W/mm PAE = 38% <i>(Lg = 0.25μm)</i> <i>Picogiga/Triquant</i> <i>[3]</i>	 <i>Nf min = 1.1 dB</i> CRHEA/Tiger [4]	 P_{out-cw} = 5.1W/mm PAE = 20% <i>(Lg = 0,25μm)</i> <i>Picogiga/Tiger [5]</i>

Tableau V.2: Etat de l'art des performances des transistors HEMT AlGa_xN/GaN réalisés sur substrat SiC et Si (111). PAE : Power Added Efficiency (= rendement en puissance ajoutée)

V.2. Rappel sur les transistors AlGa_xN/GaN

V.2.1. Notions de polarisations spontanée et piézoélectrique

Comme nous avons pu en faire référence au Chapitre I, les matériaux de la famille (Al,Ga)N cristallisent en général sous la forme stable wurtzite et sont épitaxiés suivant l'axe \vec{c} (0001). Cette structure non-centrosymétrique entraîne la présence d'une polarisation spontanée (P_{sp}), et, s'il existe une déformation suivant l'axe (0001), d'une polarisation piézo-électrique (P_{piezo}) dépendant directement des coefficients piézoélectriques du matériau. Dans le cas d'une structure de polarité Gallium, la polarisation globale ($P = P_{sp} + P_{piezo}$) sera ainsi orientée suivant la direction <000-1> si celle-ci est positive, ce qui entraînera un champ électrique \vec{E} suivant la direction <0001>. Le même raisonnement peut être tenu pour un alliage $Al_xGa_{1-x}N$. Le schéma suivant (Figure V.2) représente ainsi une hétérostructure AlGa_xN/GaN de polarité Gallium:

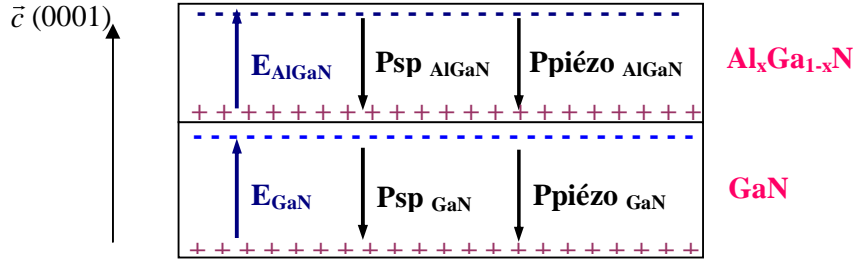


Figure V.2: Représentation des polarisations et des champs électriques présents dans une hétérostructure AlGaIn/GaN de polarité Gallium.

La différence de polarisation entre la couche supérieure d'AlGaIn et la couche inférieure de GaN implique une différence de charges à l'interface AlGaIn/GaN qui peut s'écrire avec la relation suivante :

$$\sigma = P_{\text{AlGaIn}} - P_{\text{GaN}} = P_{\text{sp AlGaIn}} + P_{\text{piézo AlGaIn}} - P_{\text{sp GaN}} - P_{\text{piézo GaN}} \quad (\text{Eq. V.1})$$

La croissance de l'AlGaIn peut être considérée, dans notre cas, quasi pseudomorphique, c'est-à-dire que la faible différence de paramètres de maille entre le GaN et l'AlGaIn accumulée sur une épaisseur très faible (de l'ordre de 20-25nm) n'induit pas ou peu de relaxation dans l'AlGaIn. Celui-ci sera par conséquent déformé en extension. Le GaN sera, comme nous avons pu le voir précédemment dans les structures épitaxiées par EJM, en légère contrainte compressive. Les polarisations piézoélectriques se définissent à partir des coefficients piézoélectriques suivant l'axe vertical \vec{c} de chacun des matériaux (e_{33} et e_{31}) :

$$P_{\text{piézo}} = e_{33} \epsilon_z + e_{31} (\epsilon_x + \epsilon_y) \quad (\text{Eq. V.2})$$

Avec ϵ_z la déformation suivant l'axe \vec{c} et ϵ_x et ϵ_y les déformations dans le plan.

A partir de la définition du coefficient de Poisson biaxial (ν_c) donnée dans le chapitre I (p20), nous pouvons alors définir la polarisation piézoélectrique par :

$$P_{\text{piézo}} = 2 \cdot \epsilon_x \cdot (e_{31} - e_{33} \cdot \frac{C_{13}}{C_{33}}) \quad (\text{Eq. V.3})$$

$$\text{Avec } \epsilon_x = \frac{a - a_0}{a_0}$$

avec a_0 et a les paramètres de maille de GaN et AlGaIn respectivement.

Le tableau suivant résume les valeurs des coefficients piézoélectriques et des modules élastiques utilisés pour le GaN, l'AlN et l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$:

	GaN	AlN	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$
P_{sp} (C/m²)	-0.029	-0.081	$-0.029 - 0.052.x$
e₃₁ (C/m²)	-0.49	-0.60	$-0.49 - 0.11.x$
e₃₃ (C/m²)	0.73	1.46	$0.73 + 0.73.x$
C₁₃ (Gpa)	106	108	$106 + 2.x$
C₃₃ (Gpa)	398	373	$398 - 25.x$

Tableau V.3 : Polarisation spontanée (P_{sp}), coefficients piézoélectriques [6], et modules élastiques pour le GaN, l'AlN et l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Au final, la différence de charges à l'interface AlGa_xN/GaN, σ , est positive ce qui induit le confinement de charges négatives (électrons) à l'interface dans le GaN.

V.2.2. Notion de gaz bidimensionnel

A la jonction de deux semi-conducteurs à bandes interdites différentes, les niveaux de Fermi s'alignent à l'équilibre. La différence des travaux de sortie de chaque matériau entraîne la présence de discontinuités au niveau des bandes de conduction (ΔE_c) et de valence (ΔE_v) dont la somme est égale à la différence entre les 2 gaps (ΔE_g). En général, il est possible de considérer $\Delta E_c = 2/3 \Delta E_g$. Dans le cas d'une hétéro-jonction AlGa_xN/GaN, les électrons de la barrière AlGa_xN ou de la surface [7] sont transférés vers la bande de conduction du GaN, ce qui entraîne la courbure de celle-ci et la formation d'un gaz bidimensionnel d'électrons, plus communément appelé gaz 2D. Dans ce cas, les électrons sont ainsi localisés à l'interface AlGa_xN/GaN et séparés des donneurs ionisés et de l'alliage AlGa_xN ce qui leur confère une mobilité bien supérieure à celle du matériau massif.

Nous retrouverons donc, dans le gaz 2D, à l'interface AlGa_xN/GaN, des charges libres induites, d'une part par la différence intrinsèque des structures de bandes de ces deux matériaux, et d'autre part par la nécessité de contrebalancer l'effet de la polarisation développé dans la partie précédente.

Dans l'approximation d'un puit triangulaire à un niveau, le diagramme de bande de conduction d'une telle structure, dans le cas d'une tension appliquée V_g et la présence d'un cap de GaN, peut se représenter comme suit:

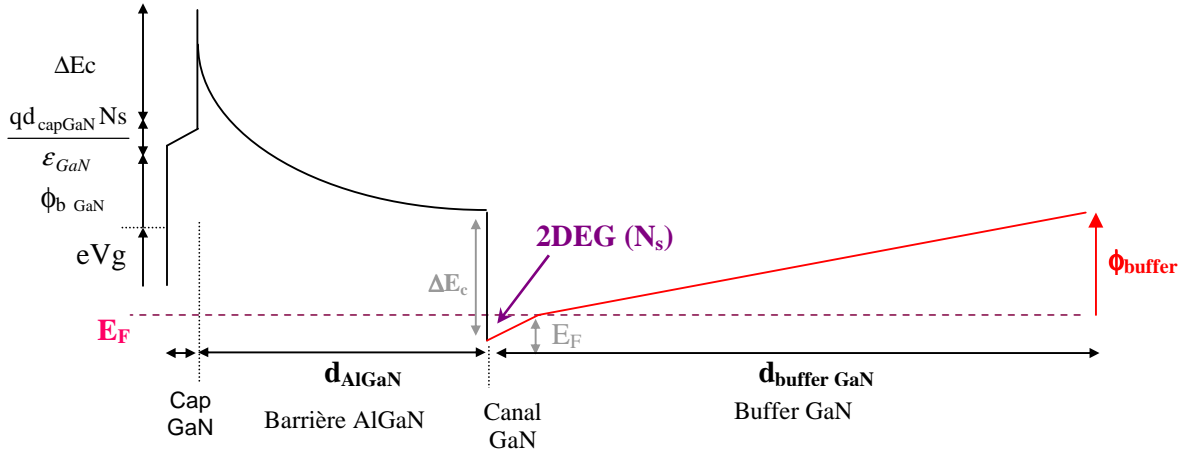


Figure V.3 : Diagramme de la bande de conduction d'une structure GaN/AlGaN/GaN.

Le potentiel ϕ_{Buffer} ajouté à l'interface entre le GaN et la couche inférieure provient du blocage du niveau de Fermi sur des états présents dans la bande interdite à l'interface [8]. En général, sa valeur est estimée à 1eV.

La densité d'électrons dans le gaz 2D (N_s), en résolvant l'équation de Poisson à chaque interface et en respectant la continuité du vecteur déplacement ($\vec{D} = \vec{E} \cdot \epsilon$) dans la structure, s'exprime alors par la relation suivante :

$$N_s = \frac{\epsilon_{\text{AlGaN}}}{qd_{\text{AlGaN}}} \left(V_g - \frac{E_F}{q} - V_{\text{th}} \right) \quad (\text{Eq.V.4}) [9]$$

Avec :

E_F : la position du niveau de Fermi par rapport au bas de la bande de conduction peut s'écrire en première approximation :

$$E_F = E_0 + \frac{\pi \hbar^2 N_s}{m^*} \quad \text{avec} \quad E_0 = \frac{3}{4} \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right)^{1/3} \left(\frac{3\pi^2 q N_s}{2\epsilon_{\text{AlGaN}}} \right)$$

m^* : la masse effective des électrons: $m^* = 0.2.m_e$

ϵ_{GaN} et ϵ_{AlGaN} : les permittivités absolues du GaN et de l'AlGaN : $\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$ ($\epsilon_{r\text{GaN}} = 10.2$ et $\epsilon_{r\text{AlN}} = 9.6$, ϵ_{AlGaN} est obtenu par la loi de Végard)

V_{th} : la tension de seuil correspondant à la tension qu'il faut appliquer pour obtenir une densité de porteurs nulle dans le canal ($N_s = 0$).

$$V_{th} = \phi_{b,eff} - \frac{\Delta E_c}{q} - \frac{qN_{AlGaN}}{2\epsilon_{AlGaN}} d_{AlGaN}^2 - \frac{\sigma}{\epsilon_{AlGaN}} d_{AlGaN} + \phi_{Buffer} \left(1 + \frac{d_{AlGaN} \epsilon_{GaN}}{d_{bufferGaN} \epsilon_{AlGaN}} \right) \quad (\text{Eq.V.5})$$

$\phi_{b,eff}$: la valeur effective de la barrière compte tenu du champ de polarisation dans le cap de

$$GaN : \phi_{b,eff} = \phi_{bGaN} + \Delta E_c + \frac{qd_{capGaN}Ns}{\epsilon_{GaN}}$$

N_{AlGaN} : la concentration par unité de volume de donneurs ionisés dans la barrière.

Cette relation est obtenue en négligeant l'effet du cap de GaN sur la densité de charges dont le rôle est surtout d'augmenter la hauteur effective de la barrière Schottky tout en limitant l'oxydation de surface de l'AlGaN. La valeur théorique de la densité de charges du gaz 2D peut s'obtenir en résolvant ce jeu d'équations grâce à une routine auto-cohérente par dichotomie.

Avant de finir ce petit rappel, il est bon de préciser que la densité de porteurs dans le gaz 2D dépendra, en principe, de la largeur de la barrière et du pourcentage d'aluminium dans la barrière, et enfin, de l'état de contrainte du GaN et de l'AlGaN. En général, afin d'obtenir une densité de porteurs dans la gamme des 1.10^{12}cm^{-2} - 2.10^{13}cm^{-2} , la largeur de barrière varie entre 20nm et 30nm, et le pourcentage d'aluminium entre 10% et 50%.

V.2.3. Paramètres influençant la mobilité du gaz 2D :

Les performances d'un transistor réalisé sur une telle hétérostructure dépendront principalement des propriétés intrinsèques du gaz d'électrons. En effet, la densité de courant que pourra délivrer le composant dépendra directement du produit de la mobilité des porteurs par leur densité [9]. La saturation du courant des transistors HEMT à base de GaN est induite par le pincement du canal et non par la saturation de la vitesse des porteurs dans GaN, et cela même pour des transistors à $L_g = 0.3 \mu\text{m}$ (HDR Philippe Lorenzini). Nous avons déjà vu précédemment que la densité de porteurs dépendait surtout de la largeur et de la composition de la barrière. Au contraire, la mobilité des porteurs du gaz 2D va dépendre de nombreux mécanismes de diffusion, qu'ils soient élastiques ou inélastiques. En considérant la règle de Mathiessen sur le temps de relaxation (τ : temps moyen entre deux collisions) :

$$\tau = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \dots + \frac{1}{\tau_n} \quad (\text{Eq.V.6})$$

et l'expression de la mobilité suivante :

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad (\text{Eq.V.7})$$

il est possible de simuler l'évolution de la mobilité en fonction de la densité de porteurs à partir des modèles de diffusion calculés pour chacun des mécanismes suivants [9] :

➤ *Diffusions élastiques :*

Diffusion liée aux donneurs ou autres impuretés résiduelles: ces 2 types de diffusion ne sont pas les plus critiques. L'influence des impuretés ionisées (dans la barrière) est très faible (5 ordres de grandeur) et dépend surtout de l'épaisseur de la barrière. Les impuretés résiduelles (dans GaN) étant toujours de l'ordre des 10^{14} à 10^{16} cm^{-3} , leur influence est également très peu notable dans le GaN hétéro-épitaxié et dépendra directement de la densité de porteurs dans le gaz 2D.

Diffusion liée à la rugosité d'interface : pour de fortes concentrations de porteurs (N_s), le gaz d'électrons a tendance à se rapprocher de l'interface (Al,Ga)N, celui-ci est donc très sensible à la structure de celle-ci. La rugosité est alors définie par 2 paramètres : Δ la rugosité d'interface (RMS) et L la longueur de corrélation (distance moyenne entre défauts, période de la rugosité) [10].

Diffusion liée au désordre d'alliage : celle-ci dépend directement de la variation de la teneur en aluminium dans la barrière qui perturbe la périodicité du potentiel auquel est soumis l'électron. Le temps de relaxation est très sensible au N_s et à la discontinuité des bandes de conduction à l'interface. C'est la raison pour laquelle de nombreuses équipes insèrent maintenant une fine couche d'AlN entre la barrière AlGaIn et le GaN. Son effet sera illustré sur une des structures présentées dans ce chapitre.

Diffusion liée aux dislocations traversantes : ces dislocations, pouvant être à l'origine assimilées à des centres accepteurs, après s'être chargées négativement, vont former à leur proximité une zone de charge d'espace induisant la diffusion des électrons. Le temps de relaxation évolue ainsi en fonction de l'inverse de la densité de dislocations et augmente avec la densité de porteurs en $n_s^{3/2}$ (phénomène d'écrantage) [11] :

$$\mu^{2D} \propto N_s^{3/2} / \rho_{TD} \quad (\text{Eq.V.8})$$

Les lignes de dislocations peuvent être partiellement chargées ; il est de coutume d'utiliser un facteur de remplissage f de l'ordre de 0.5 (50% des lignes sont remplies) [12,13].

➤ **Diffusions inélastiques:**

La déformation du réseau en fonction de la température induit la génération de phonons acoustiques ou optiques. *Les phonons acoustiques* sont responsables de ce processus de diffusion pour $T < 200\text{K}$ tandis que *les phonons optiques* sont la principale cause de la diffusion par phonons pour une température supérieure.

Dans notre cas, à température ambiante, la mobilité est surtout limitée par la diffusion induite par les phonons optiques (zone 2, figure V.4) et les dislocations traversantes (zone 1, figure V.4) et, à moindre effet, par la diffusion induite par les phonons acoustiques, la rugosité et le désordre d'alliage. Bien entendu, l'efficacité de tous ces processus est intimement liée à la structure de la barrière et à la densité de porteurs.

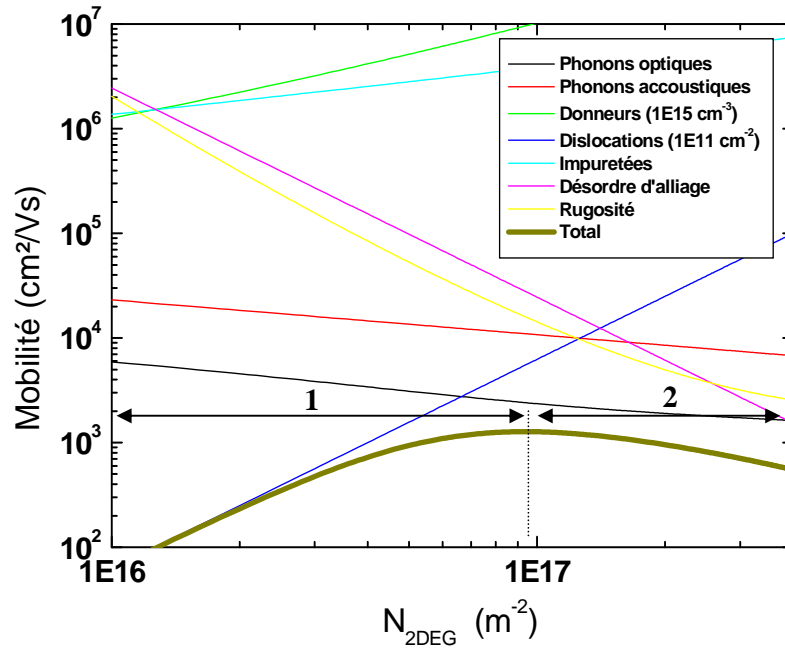


Figure V.4. : Calcul de l'évolution de la mobilité en fonction de la densité de porteurs N_s du gaz 2D d'électrons formé à l'interface d'une hétérostructure $\text{Al}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{GaN}$ épitaxiée sur $\text{Si}(001)$ 5° -off avec un simple empilement AlN/GaN (Philippe Lorenzini).

V.3. Influence des défauts sur les propriétés électriques des structures HEMT réalisées sur Si(001) par EJM

V.3.1. Mise en avant de l'effet des alternances AlN/GaN sur les propriétés de transport: influence de la densité de dislocations traversantes.

Comme nous avons pu le développer dans le chapitre III, l'utilisation des alternances AlN/GaN en EJM permet, d'une part, de réduire la densité de dislocations traversantes à chaque empilement et, d'autre part, de limiter le phénomène de relaxation de la contrainte compressive dans la couche de GaN finale. L'objectif de cette thèse étant, entre autre, la réalisation de transistors à haute mobilité d'électrons de qualité sur Si(001), il est important de quantifier l'importance de l'effet de ces alternances sur les propriétés de transport finales du gaz 2D. Dans cette partie, il sera surtout question d'étudier l'effet de la densité des dislocations sur une large gamme de variation, qui, comme nous l'avons vu précédemment, sont des centres de diffusion pour les porteurs du gaz 2D. Pour ce faire, 4 échantillons ont ainsi été réalisés sur Si(001) (A,B) et Si(111) (C,D) avec, comme caractéristiques communes, la même épaisseur de GaN final (550nm), et la même structure HEMT, soit une barrière AlGaN à 23.5% en aluminium de 25nm suivie d'un cap de GaN de 1nm. La faible épaisseur de 550nm a été choisie afin d'éviter la fissuration de la couche épitaxiée sur Si(001) avec une seule alternance AlN/GaN.

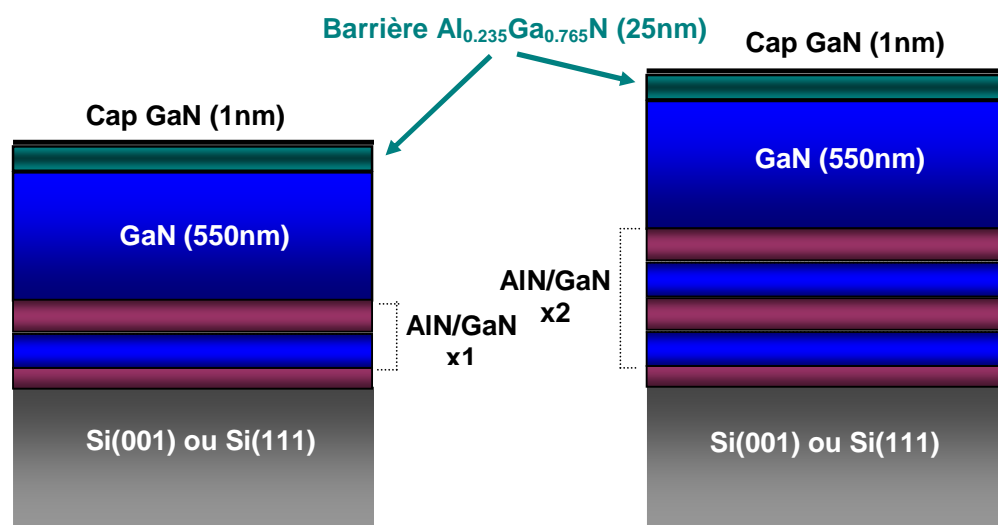


Figure V.5 : Schémas des structures des échantillons possédant une simple alternance AlN/GaN (A,C) et une double alternance (B,D).

Les substrats de silicium (001) possèdent une désorientation de 5°, suivant [110], pour l'échantillon A (une alternance), et de 6°, suivant [110], pour l'échantillon B (2 alternances) ; néanmoins, l'influence de la désorientation pour de tels angles est négligeable sur la densité de dislocations par rapport à celle induite par les alternances. Les substrats de Si(111) sont de type nominal (désorientation inférieure à 1°).

Les densités de dislocations ont été déterminées par AFM et par corrélation avec le twist moyen mesuré en diffraction des rayons X*. Par la suite, des transistors HEMT ont été processés au CRHEA. Le laboratoire est équipé d'une salle blanche permettant la réalisation de transistors avec des longueurs de grille microniques (L_g) pouvant aller jusqu'à 2 μ m. Le procédé technologique est maintenant bien établi et développé dans l'ANNEXE D. Outre les motifs transistors, le jeu de masques utilisé permet, dans le même temps, l'obtention de barreaux de Hall et de trèfles de Van der Pauw destinés à mesurer la résistance carrée (R_{sh}), la mobilité de Hall (μ_H), et la densité de porteurs (N_s). La densité maximale de courant que pourra délivrer le transistor est directement liée à ces propriétés. La tension de pincement est déduite de mesures capacité-tension. Le tableau V.4 récapitule les caractéristiques structurales ainsi que les propriétés électriques de chacun des échantillons :

	Nature du Substrat	Nb d' alternances AlN/GaN	Densité de dislocations traversantes ($\rho_{TD} \text{ cm}^{-2}$)	R_{sh} ($\Omega/$)	μ_H ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	N_s (cm^{-2})	Tension de pincement (V)	Densité de courant max (mA/mm)	Transconductance max (mS/mm)
Echantillon A	Si(001) 5°-off	1	4E+10	1700	525	6.5E+12	- 2	46	16
Echantillon B	Si(001) 6°-off	2	2.3E+10	1040	970	6.15E+12	-2.5	145	41
Echantillon C	Si(111)	1	1E+10	988	1300	5E+12	-3.1	187	67
Echantillon D	Si(111)	2	4E+9	612	1620	6.5E+12	-4.2	292	80

Tableau V.4 : Résumé des propriétés structurales des structures HEMT A,B,C et D, et des mesures électriques réalisées sur des transistors avec des longueurs de grille de 3 μ m et un espacement drain-source de 12 μ m. Le maximum de densité de courant (I_{ds}) est mesuré pour une tension V_{gs} de +1V.

Le premier point important de ce tableau est la faisabilité de réaliser un transistor HEMT à haute mobilité d'électrons sur substrat de silicium orienté (001). En effet, l'échantillon A a permis de montrer pour la première fois la réalisation d'un transistor HEMT sur Si(001) [14].

* puis confirmée par MET en vue plane pour les échantillons A et B épitaxiés sur Si(001).

Avec une mobilité de Hall autour de $525 \text{ cm}^2/\text{V.s}^*$, nous remarquons sans équivoque l'effet néfaste des dislocations traversantes sur les propriétés de transport du gaz 2D. L'évolution de la mobilité en fonction de la densité de porteurs, déduite en considérant les contributions de chacun des modes de diffusion (Figure V.6), montre une bonne corrélation avec les valeurs expérimentales pour les échantillons B, C et D. Une densité de dislocations de $5.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ contre $4.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ pour l'échantillon A épitaxié sur Si(001) est nécessaire pour retrouver une valeur proche de celle mesurée. Cela peut s'expliquer, soit par une erreur sur la mesure de la densité de dislocations, soit par l'évolution de la rugosité d'interface et du désordre d'alliage qui sont considérés ici comme identiques pour chaque courbe ce qui est loin d'être évident compte tenu de l'évolution de la qualité cristalline.

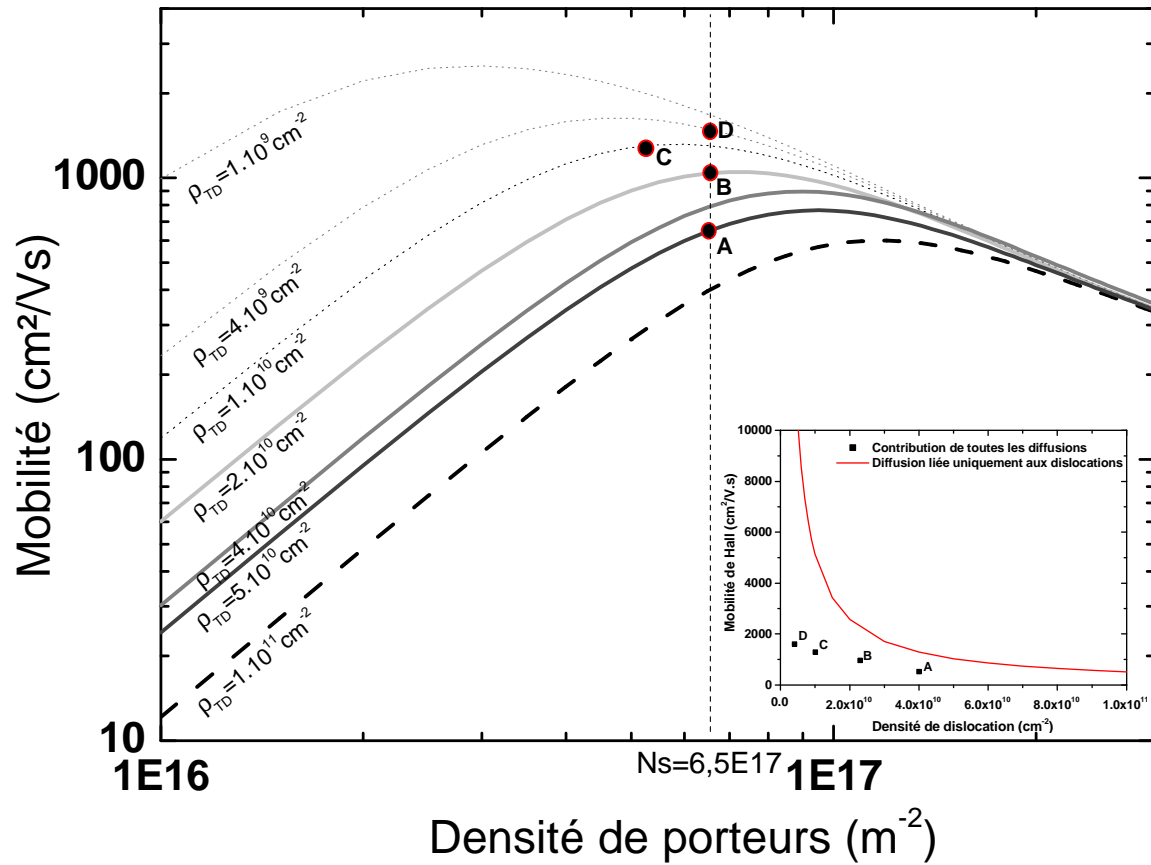
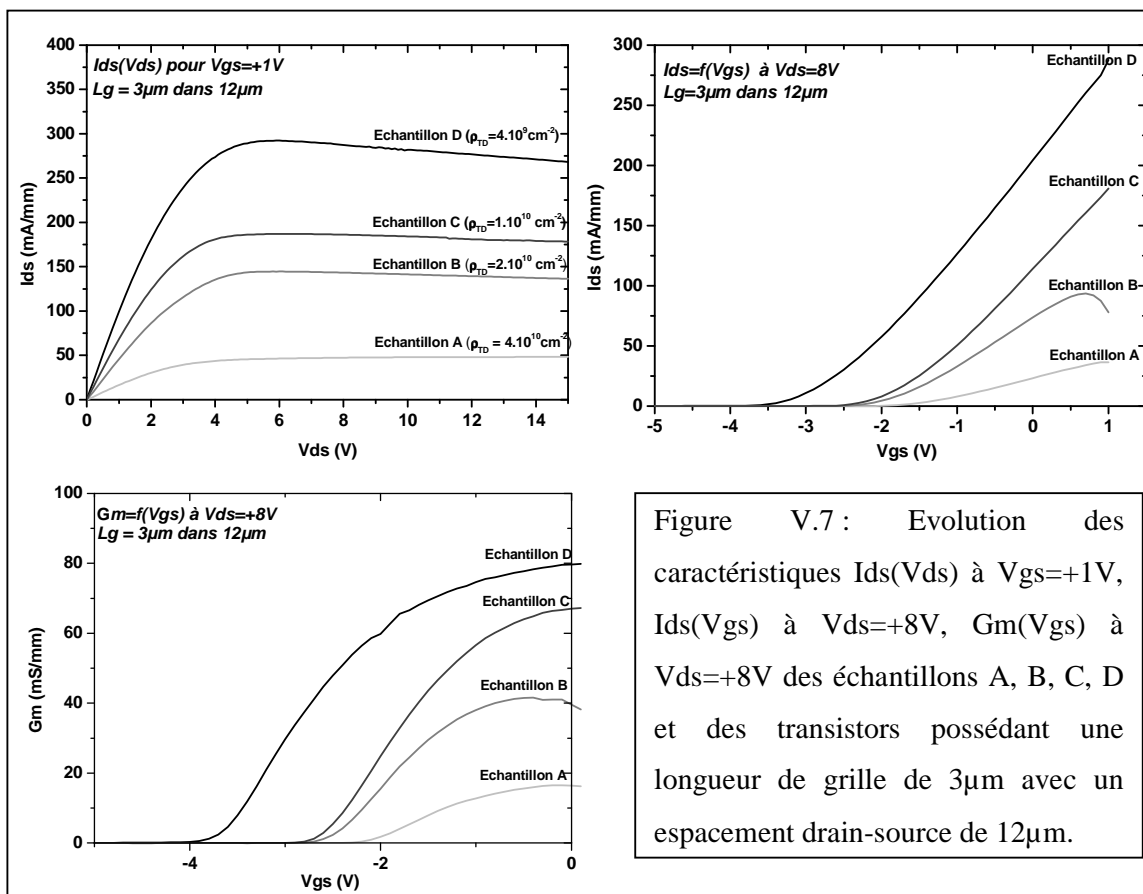


Figure V.6: Simulation de l'évolution de la mobilité en fonction de la densité de porteurs N_s du gaz 2D d'électrons formé à l'interface d'hétérostructures $\text{Al}_{0.235}\text{Ga}_{0.765}\text{N}/\text{GaN}$ épitaxiées pour différentes valeurs de densité de dislocations traversantes. Les points représentant les échantillons A, B, C, D ont été reportés.

* Notons également que la résistance de contact est relativement importante et supérieure à 1 ohm.cm pour cet échantillon, en raison certainement des propriétés de transport médiocres du gaz 2D.

Le graphique en insert de la figure V.6 permet de se rendre compte de l'influence de la diffusion liée à la densité de dislocations sur la mobilité par rapport aux autres systèmes de diffusion. D'une façon rapide nous pouvons supposer que, sur la courbe $\mu=f(N_s)$, dans la partie se trouvant avant le maximum de mobilité et les faibles densités de porteurs, celle-ci est principalement limitée par la densité de dislocations, et que dans la partie se trouvant après le maximum de mobilité, celle-ci est principalement limitée par la diffusion liée aux phonons optiques, à la rugosité d'interface et au désordre d'alliage.

La figure V.7 représente les caractéristiques $I_{ds}(V_{ds})$ à $V_{gs}=+1V$, $I_{ds}(V_{gs})$ à $V_{ds}=+8V$ et la transconductance $g_m(V_{gs})$ à $V_{ds}=+8V$ pour ces quatre échantillons et confirme les observations précédentes.



V.3.2 Mise en avant de l'effet de la désorientation sur les propriétés de transport: influence de l'orientation minoritaire de GaN.

Dans la partie précédente, nous avons corrélié l'évolution des propriétés électriques avec la densité de dislocations présentes dans les couches de GaN. Voyons maintenant, de quelle façon évoluent ces mêmes propriétés de transport en fonction de la désorientation du substrat de silicium (001) utilisé. Nous avons ainsi réalisé des transistors HEMT sur les 4 hétérostructures AlGaIn/GaN, non fissurées, présentées dans le chapitre III (partie 3) et épitaxiées sur Si(001) désorienté de 2°, 4°, 5° et 6° suivant [110]. Les transistors sont formés d'une grille de 3µm définie entre un drain et une source espacés de 5µm et une largeur de 100µm (Figure V.8).

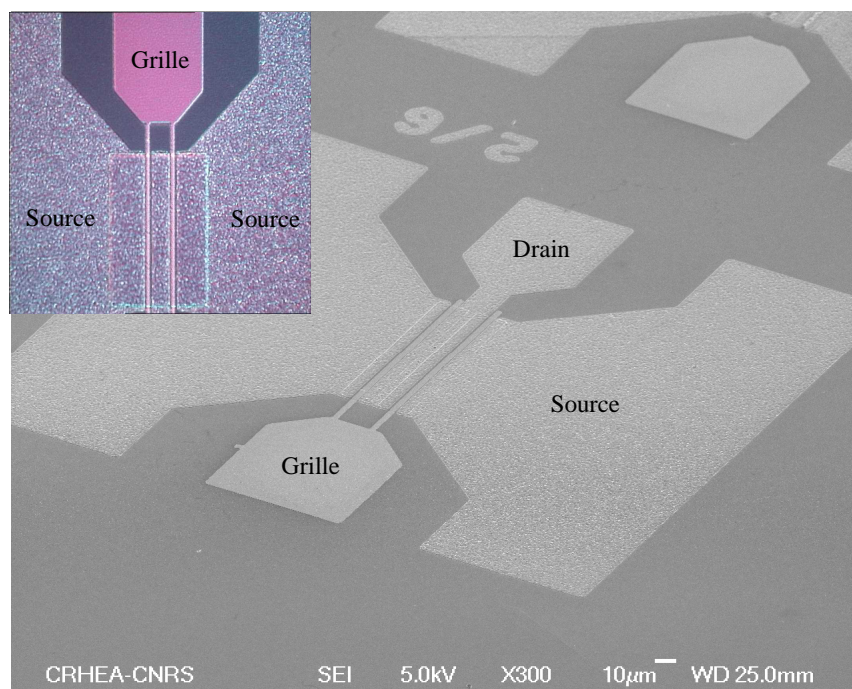


Figure V.8 : Photo MEB d'un transistor réalisé au CRHEA avec une longueur de grille de 3µm et un espacement entre drain et source de 5µm. En insert, image au microscope optique.

Les caractéristiques structurales et électriques de chaque échantillon sont répertoriées dans le tableau V.5.

	% GaN _{SA}	ρ_{TD} GaNSB (cm ⁻²)	R (ohms/)	N _{SHall} (cm ⁻²)	μ_H (cm ² /V.s)	Ns (C(V)) (cm ⁻²)	μ_d (cm ² /V.s)	V _p (V)	I _{max} /g _{mmax} (mA/mm et mS/mm)
6° suivant [110]	0	2.10 ¹⁰	657	7,6.10 ¹²	1253	6,3.10 ¹²	1510	-3,9	400/120
5° suivant [110]	0.19	2.10 ¹⁰	788	6,4.10 ¹²	1242	6,2.10 ¹²	1290	-3,8	370/105
4° suivant [110]	0.39	1,4.10 ¹⁰	1098	5,4.10 ¹²	1053	5,1.10 ¹²	1110	-3,1	250/85
2° suivant [110]	3.22	1,5.10 ¹⁰	991	6.3.10 ¹²	992	5,5.10 ¹²	1155	-3,3	245/80

Tableau V.5 : Evolution des propriétés structurales et électriques de structures Al_{0.25}Ga_{0.75}N/GaN_{800nm} épitaxiées par EJM sur Si(001) désorienté de 2°, 4°, 5° et 6° suivant [110]. Les mesures C(V) ont été réalisées sur des transistors de longueur de grille de 22μm. Les mesures de courant et de transconductance ont été réalisées sur des transistors de longueur de grille de 3μm (espacement drain-source de 5μm).

Ainsi, nous remarquons une dégradation des propriétés électriques des transistors avec la diminution de la désorientation. En effet, la mobilité et la densité de charges diminuent et par voie de conséquence, la résistance carrée augmente, avec la diminution de la désorientation. Il est intéressant d'ailleurs de signaler que contrairement à la partie précédente, ce résultat est contraire à l'évolution de la densité de dislocations, définie au chapitre III, et relative à celle du domaine majoritaire. Il semble clair que d'autres défauts tels que les dislocations induites localement en surface par les domaines de l'orientation minoritaire, ou encore l'évolution de la rugosité de surface à l'interface AlGaIn/GaN et du désordre d'alliage déterminant la qualité de l'AlGaIn jouent un rôle prépondérant et viennent s'ajouter. Il s'ensuit des caractéristiques de transport du gaz d'électrons meilleures pour l'hétérostructure épitaxiée sur Si(001) désorientée de 6° suivant [110]. L'évolution de la densité de porteurs libres (Ns) est certainement liée à un nombre de pièges dans le GaN ou à l'interface avec l'AlN de plus en plus important avec la diminution de la désorientation du substrat et l'augmentation de la proportion de la seconde orientation, ou encore à une variation accidentelle de la composition de la barrière AlGaIn. La diminution de la valeur de la mobilité pour une même densité de

porteurs entre le substrat désorienté de 5° et de 2° montre bien une dégradation des propriétés de transport.

Cette étude permet de montrer également que la réalisation d'une hétérostructure AlGaIn/GaN est possible même sur un substrat de silicium (001) désorienté de 2° suivant [110]. Ce point est important à signaler en vue d'une intégration future à la micro-électronique silicium qui rappelons-le utilise préférentiellement des substrats faiblement désorientés. Ce résultat est donc intéressant, d'autant plus que les propriétés du gaz d'électrons peuvent être améliorées par l'ajout d'une alternance AlN/GaN permettant l'épaississement et ainsi la diminution de la densité de dislocations traversantes de l'orientation majoritaire et la proportion de la seconde orientation. L'ajout d'une couche d'AlN à l'interface AlGaIn/GaN, comme nous le verrons dans la partie suivante, permet également de réduire l'effet du désordre d'alliage.

V.3.3 Confirmation de la diffusion liée au désordre d'alliage : amélioration des propriétés de transport.

Les deux dernières parties ont mis en avant l'influence de la densité de dislocations sur les propriétés de transport du gaz d'électrons formé à l'interface d'une hétéro-jonction AlGaIn/GaN. Comme développé au chapitre III, celle-ci dépend directement de la désorientation du substrat utilisé ou du nombre d'alternances AlN/GaN.

Il est intéressant maintenant de voir comment on peut jouer sur les autres paramètres, intervenant au « second » ordre sur les propriétés du gaz d'électrons, tels que la rugosité de surface et le désordre d'alliage. Notons, malgré tout, que ces deux points sont dépendants de la qualité du GaN et que la diffusion liée aux phonons optiques étant liée à la température, celle-ci sera inévitable.

Comme nous l'avons cité précédemment, les variations de potentiel induites à l'interface par le désordre d'alliage de l'AlGaIn entraînent une diffusion non négligeable des électrons du gaz 2D proche de l'interface dont la fonction d'onde pénètre en partie dans la barrière. Il s'ensuit une diminution de leur mobilité qui sera d'autant plus importante que la densité de porteurs sera grande et que la proportion d'aluminium sera faible. En effet, l'influence du désordre d'alliage sera d'autant plus importante que la pénétration de la fonction d'onde dans la barrière sera grande, or cette pénétration diminue avec la proportion d'aluminium (dE_c plus grande), mais augmente avec la densité de porteurs du gaz d'électrons. Sur ces bases de nombreuses équipes ont pu montrer l'influence de l'insertion d'une fine couche intercalaire d'AlN à l'interface de l'hétérostructure AlGaIn/GaN sur les propriétés de transport [15,16,17]. Comme représenté en figure V.9, celle-ci permet d'une part, par

l'insertion d'un binaire, de diminuer l'effet du désordre d'alliage à l'interface et d'autre part de diminuer la pénétration du gaz d'électrons dans la barrière ce qui implique une diminution de l'influence de la rugosité d'interface. Une augmentation légère de la densité de porteurs est également observée.

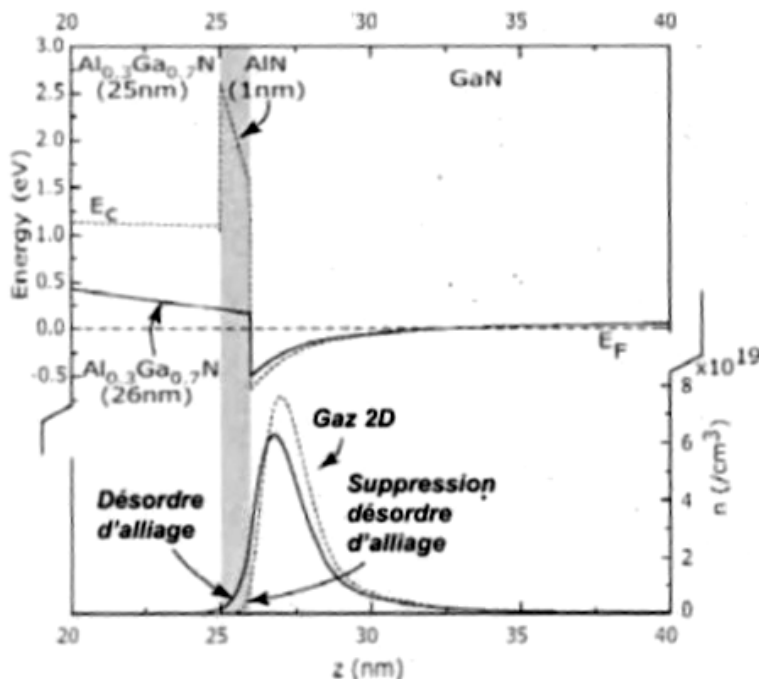


Figure V.9 : Influence de l'insertion d'une couche intercalaire d'AlN à l'interface AlGaIn/GaN [18].

Afin de vérifier l'efficacité d'une telle couche intercalaire d'AlN sur nos structures, nous avons réalisé deux échantillons formés pour l'un d'une barrière AlGaIn de 25 nm à 27% d'aluminium, et pour l'autre d'une barrière AlGaIn de 24 nm à 24% d'aluminium et d'une couche intercalaire d'AlN de ~1 nm ce qui revient en proportion à une barrière AlGaIn de 25 nm à 27%. Les deux structures possèdent un cap de GaN de 1 nm. Pour chacune de ces couches la densité de dislocations a été évaluée en surface à $2.10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Comme pour les études précédentes, nous avons réalisé des transistors HEMT sur chaque échantillon et déterminé par mesure Van der Pauw la valeur de la résistance carrée du gaz bidimensionnel et par effet Hall la mobilité des électrons.

Ainsi, nous remarquons une nette amélioration des propriétés de transport par l'insertion d'une couche intercalaire d'AlN de 1 nm, puisque la résistance carrée passe de $730 \Omega/$ à $580 \Omega/$ et la mobilité de $1230 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à $1500 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour un même N_s de $\sim 7.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [19].

L'effet sur les caractéristiques électriques des transistors réalisés sur ces deux structures est néanmoins beaucoup moins net. La figure V.10 représente les caractéristiques $I_{ds}(V_{ds})$, $I_{ds}(V_{gs})$ et G_m de transistors possédant une longueur de grille de $3\mu m$ et une distance entre drain et source de $5\mu m$. Les résistances de contact ont été évaluées par mesures TLM à ~ 0.7 ohm.mm dans les deux cas. La non-cohérence entre les mesures réalisées par effet Hall et Van der Pauw et les mesures déduites du dispositif en fonctionnement est difficile à expliquer, en effet, les propriétés électriques sont assez proches. Il est néanmoins possible que cela puisse provenir tout simplement de la topologie réelle des transistors. En effet, les longueurs de grille de $3\mu m$ sont difficilement contrôlables avec l'appareil de photo-lithographie utilisé, l'alignement également. Il s'ensuit certainement quelques différences de distance entre drain-grille et source-grille sur les deux échantillons pouvant induire une erreur sur les mesures électriques non négligeables. Ce dernier point permet de se rendre compte que les caractéristiques du dispositif dépendent bien entendu des propriétés de transport du gaz 2D mais également de la technologie de celui-ci.

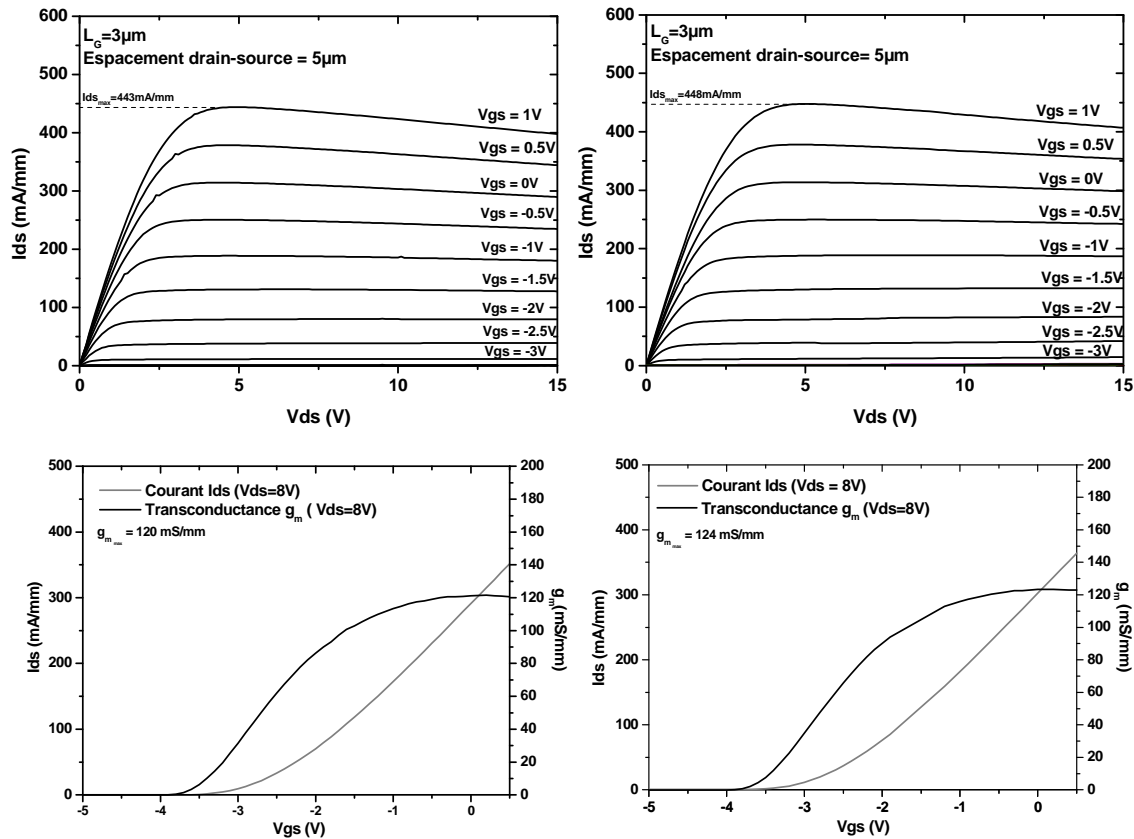


Figure V.10 : A gauche: caractéristiques $I_{ds}(V_{ds})$, $I_{ds}(V_{gs})$ et $g_m(V_{gs})$ (à $V_{ds}=8\text{V}$) pour la structure sans couche intercalaire d'AlN. A droite: caractéristiques $I_{ds}(V_{ds})$, $I_{ds}(V_{gs})$ et $g_m(V_{gs})$ (à $V_{ds}=8\text{V}$) pour la structure avec une couche intercalaire d'AlN de 1nm.

Notons que pour obtenir un courant de fuite de 1mA/mm sous une polarisation V_{gs} de $-5V$ inférieure à la tension de pincement ($V_p = -3.8V$) il est nécessaire d'appliquer une tension V_{ds} de 20-50V sur ce type de dispositif, voire $V_{ds} = 100V$ pour un dispositif possédant une grille de $3\mu m \times 150\mu m$ entre un drain et une source espacés de $10\mu m$. Ces valeurs sont équivalentes à celles obtenues sur silicium (111) et valident ainsi le procédé de réalisation des transistors.

Avant de continuer, il est intéressant de comparer les spectres de photoluminescence obtenus sur ces deux types d'échantillons (avec et sans couche intercalaire d'AlN). Nous pouvons remarquer, sur la Figure V.11, la présence de deux pics de photoluminescence de nature différente à 3.78eV et 3.9eV.

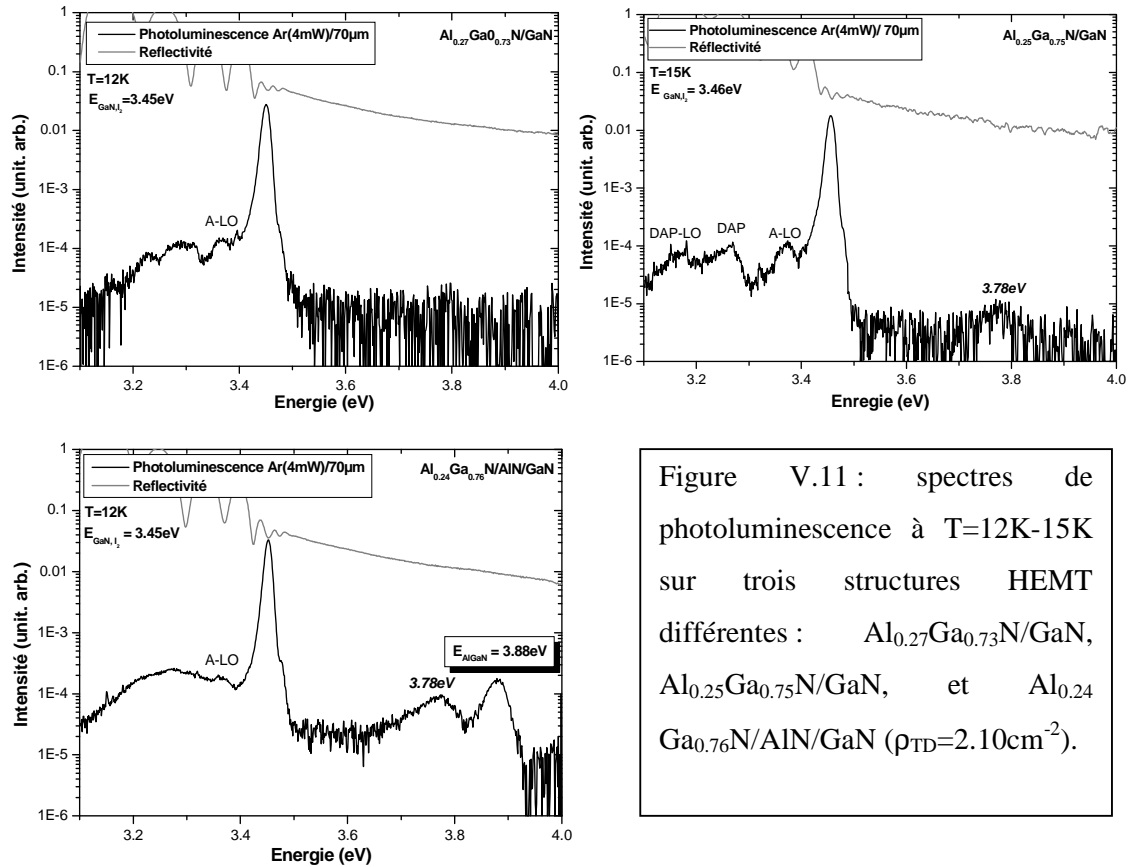


Figure V.11 : spectres de photoluminescence à $T=12K-15K$ sur trois structures HEMT différentes : $Al_{0.27}Ga_{0.73}N/GaN$, $Al_{0.25}Ga_{0.75}N/GaN$, et $Al_{0.24}Ga_{0.76}N/AlN/GaN$ ($\rho_{TD}=2.10cm^{-2}$).

Si l'on se réfère au travail de thèse de Franck Natali donnant l'évolution de l'émission de photoluminescence de couches AlGaN avec des concentrations en aluminium comprises entre 0 et 67%, l'énergie du pic à 3.78eV est trop faible pour que celle-ci soit la signature du bord de bande de l'AlGaN. Au contraire, l'émission à 3.88eV serait assimilable à la recombinaison des excitons I_2 liés aux donneurs neutres de l'AlGaN. Néanmoins, celle-ci n'est visible que sur les échantillons possédant une fine couche intercalaire d'AlN à

l'interface AlGaIn/GaN. Cette constatation peut trouver une explication si l'on suppose que l'AlN agit comme une barrière s'opposant à la diffusion des porteurs libres générés dans l'AlGaIn par l'excitation du laser. Le pic à 3.78eV serait ainsi plutôt lié à la recombinaison des porteurs libres à l'interface entre l'AlGaIn et le GaN induite par la présence de défauts.

Pour conclure, l'insertion d'une couche intercalaire d'AlN permet d'augmenter de façon non négligeable les propriétés de transport du gaz bidimensionnel d'électrons généré à l'interface de l'hétérostructure AlGaIn/GaN.

V.3.4 Etat de l'art [20] :

A la suite de ces différents résultats, nous avons ainsi réalisé une structure HEMT optimisée sur un substrat de silicium (001) désorienté de 6° suivant [110] et une triple alternance AlN/GaN afin d'obtenir une densité de dislocations de l'ordre de $1.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ sur un buffer de GaN de 800nm. L'hétérostructure est constituée d'un cap de GaN de 1nm, d'une barrière AlGaIn à 24% d'aluminium de 24 nm et d'une fine couche intercalaire d'AlN de 1nm.

Les propriétés de transport évaluées sur cette structure par effet Hall sont ainsi fortement améliorées et définissent l'état de l'art actuel sur Si(001). La résistance carrée a été évaluée par mesure Van der Pauw à 440 $\Omega/$ et la densité de porteurs à $8.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour une mobilité de 1800 $\text{cm}^2/\text{V.s.}$ à température ambiante. Une mesure par effet Hall en température, de 300K à 35K, a permis de confirmer que la densité de porteurs libres au sein du gaz bidimensionnel reste constante quelle que soit la température, et que la mobilité ne cesse d'augmenter, principalement par la diminution de la diffusion liée aux phonons du réseau cristallin. Par conséquent, à 35K, la mobilité de Hall a été évaluée à $\sim 7200 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ pour une densité de porteurs de $9.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (Figure V.12). Cette valeur, très proche des meilleures valeurs obtenues sur Si(111) [21,22,23], confirme la qualité cristalline de la structure et la faisabilité d'un gaz bidimensionnel d'électrons à l'interface AlGaIn/GaN possédant de bonnes propriétés de transport.

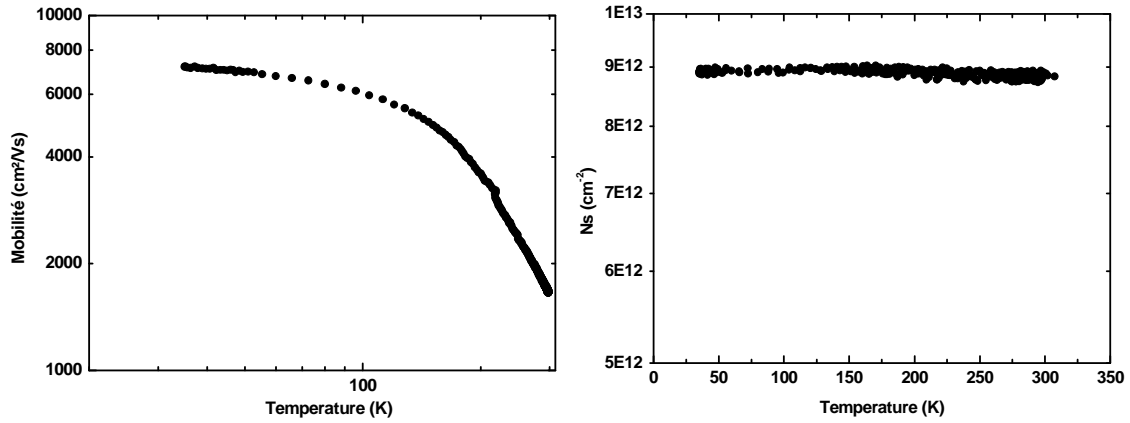


Figure V.12 : A gauche : évolution de la mobilité (μ_H) du gaz bidimensionnel d'électrons déterminée par effet Hall en fonction de la température (de 300K à 35K). A droite : évolution de la densité de porteurs au sein du gaz bidimensionnel (N_s) en fonction de la température (de 300K à 35K).

La tension de pincement (V_p) a été évaluée, par mesure de capacité-tension sur des barreaux de Hall, à -4.5V entre 10KHz et 100KHz. De ces mesures, la concentration de porteurs libres dans le buffer GaN a été estimée à environ $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ce qui est tout à fait habituel pour des structures épitaxiées par EJM (sous ammoniac) sur Si(111) (Figure V.13).

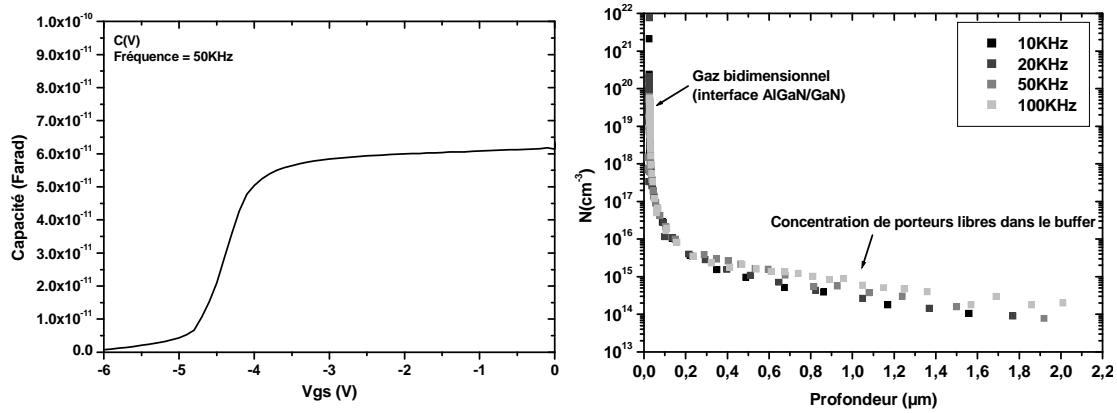


Figure V.13 : A gauche : évolution de la capacité en fonction de la tension appliquée sur la grille sur un barreau de Hall à une fréquence de 50KHz. A droite : évolution de la densité de porteurs en fonction de la profondeur déduite des mesures C(V) entre 10KHz et 100KHz.

Les caractéristiques des transistors réalisés sur cette structure sont également largement améliorées. Ainsi, nous obtenons une densité de courant maximum de 500mA/mm sur un transistor possédant une longueur de grille de $3\mu\text{m}$ et un espacement drain-source de $10\mu\text{m}$ (Figure V.14a). Cette valeur est 1.75 fois plus grande que celle mesurée sur le même

type de transistor réalisé sur une structure identique mais avec seulement deux alternances AlN/GaN. Le maximum de transconductance est de 120mS/mm à $V_{ds}=5V$ (Figure V.14b).

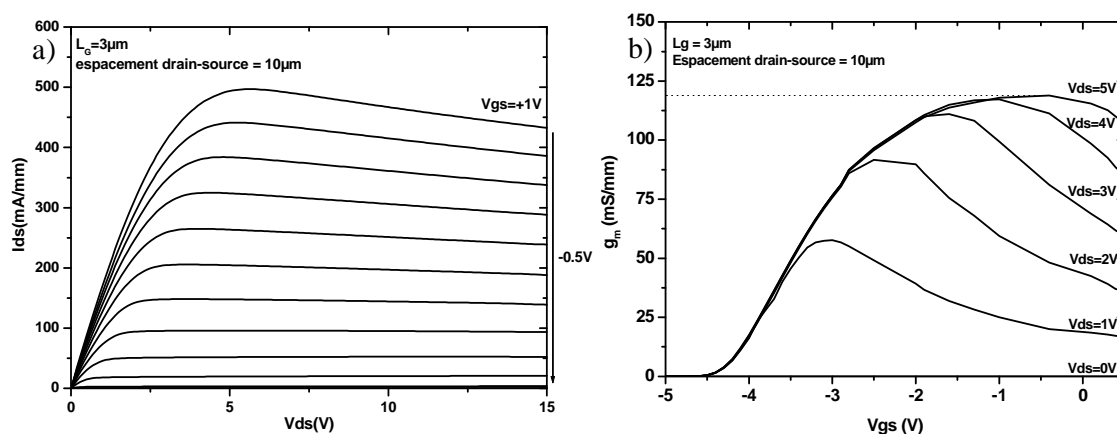


Figure V.14 : a) Caractéristiques $I_{ds}(V_{ds})$ avec V_{gs} compris entre +1V et -5V par pas de 0.5V. b) Evolution de la transconductance $g_m(V_{gs})$ avec V_{ds} compris entre 0V et 5V ($L_g=3\mu m$, espacement drain-source = $10\mu m$, développement = $150\mu m$).

Pour conclure cette partie, le tableau V.6a et la figure V.15 comparent ces résultats aux propriétés de transport des structures HEMT réalisées sur les différents types de substrats standards : Si(111), Saphir, SiC... Enfin, le tableau V.6b donne une comparaison plus complète des propriétés de transport et électriques des structures HEMT réalisées au CRHEA sur Si(111) et Si(001).

a)

	Al₂O₃ (MOVPE)	6H-SiC (MOVPE)	Si(111) (MBE)	Si(001) (MBE)
Densité de dislocations (cm⁻²)	~ 5.10⁸	~ 5.10⁸	~ 5.10⁹	1.10¹⁰
Densité de porteurs (cm⁻²)	8.10¹²	8.10¹²	8.10¹²	8.10¹²
Mobilité de Hall (cm²/V.s)	2100	2100	2000	1800

b)

Si(001)	Si(111)
<p>$\rho_{TD} = 1.10^{10} \text{ cm}^{-2}$</p> <p>$N_s = 8.10^{12} \text{ cm}^{-2} / \mu_H = 1800 \text{ cm}^2/\text{V.s}$</p> <p>$R_{sh} = 440 \text{ } \Omega/\square$</p> <p><i>Performances DC ($L_G=3\text{-}4\mu\text{m}$ / Espacement drain-source $10\mu\text{m}$):</i></p> <p>$I_{ds} = 500 \text{ mA/mm (V}_{gs}=+1\text{V})$</p> <p>$g_m = 120 \text{ mS/mm}$</p>	<p>$\rho_{TD} = 2 - 4.10^9 \text{ cm}^{-2}$</p> <p>$N_s = 9.10^{12}\text{-}1.10^{13} \text{ cm}^{-2} / \mu_H=1600\text{-}1800 \text{ cm}^2/\text{V.s}$</p> <p>$R_{sh} = 400\text{-}500 \text{ } \Omega/\square$</p> <p><i>Performances DC ($L_G=3\text{-}4\mu\text{m}$ / Espacement drain-source $10\mu\text{m}$):</i></p> <p>$I_{ds} = 550 \text{ mA/mm (V}_{gs}=+1\text{V})$</p> <p>$g_m = 120\text{-}150 \text{ mS/mm}$</p>

Tableaux V.6 :a) comparaison des propriétés structurales (densité de dislocations) et de transports des structures HEMT obtenues sur SiC, Saphir, Si(111) et Si(001) pour un N_s constant. b) Comparaison des propriétés des structures HEMT réalisées au CRHEA sur Si(111) et Si(001). ($T=300\text{K}$)

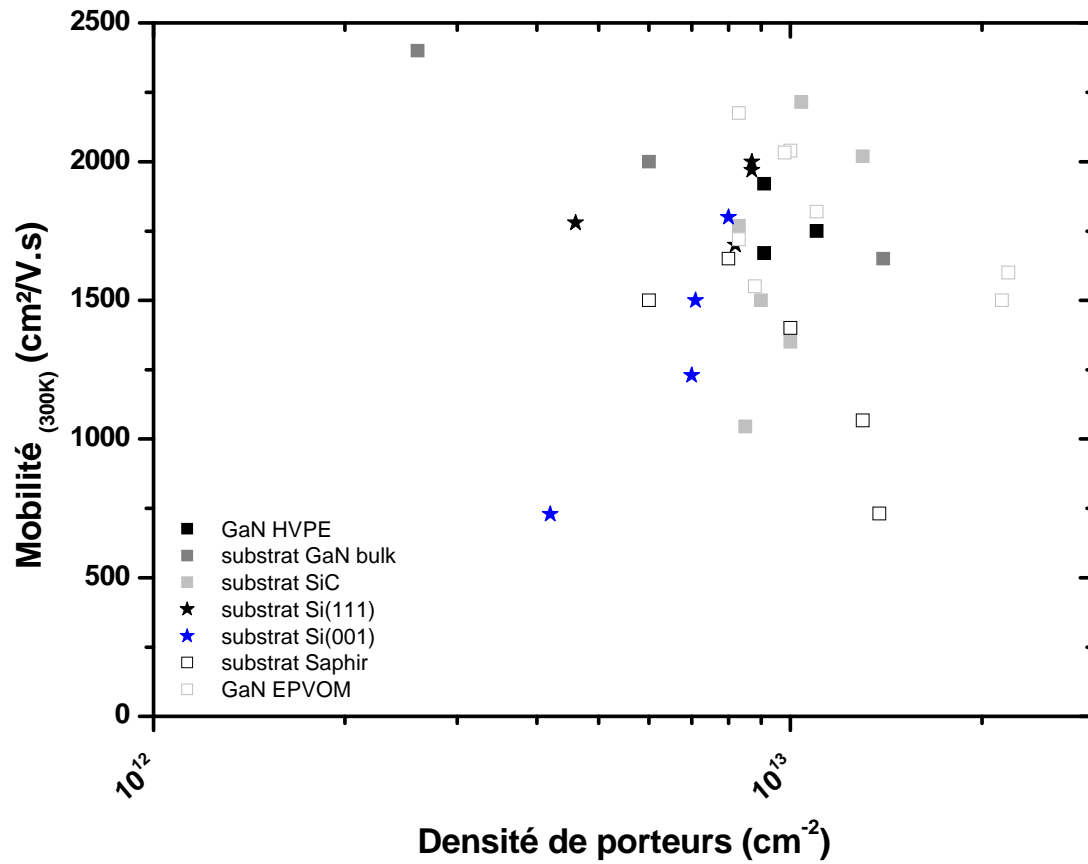


Figure V.15: Récapitulatif des différentes valeurs de mobilité, à 300K, publiées ces dernières années sur différents types de couche et de substrat (HDR Y.Cordier)

V.4. Résultats radio-fréquence et en puissance [24]:

Dans les parties précédentes, nous avons reporté la réalisation de transistors, sur des structures optimisées par EJM, possédant une longueur de grille de $3\mu\text{m}$ avec des performances en statique proches de celles obtenues sur Si(111) ($I_{\text{dsmax}} = 500\text{mA/mm}$, $g_m = 120\text{mS/mm}$). Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons la démonstration du fonctionnement de transistors, à longueur de grille sub-micronique, en puissance et en radio-fréquence, réalisés sur ces mêmes structures.

Ainsi, en collaboration avec l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN), situé à Villeneuve d'Ascq, des transistors HEMT à longueur de grille de $0.1\mu\text{m}$ avec une technologie de grille « gamma » dans du SiN ont été réalisés sur une hétérostructure $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}/\text{GaN}$ (Figure V.16). Le buffer de GaN de 800nm a été déposé sur un double empilement AlN/GaN afin d'obtenir une densité de dislocations traversantes en surface de 2.10^{10}cm^{-2} . Aucune couche intermédiaire d'AlN n'a été insérée entre la barrière AlGaN et le buffer de GaN. Les propriétés de transport, mesurées par effet Hall et Van der Pauw à température ambiante, révèlent une densité de porteurs de $6.95.10^{12}\text{cm}^{-2}$ avec une mobilité de $1230\text{cm}^2/\text{V.s}$ ($R = 732\ \Omega/$).

La partie suivante présente ainsi les résultats obtenus à l'IEMN sur cette hétérostructure.

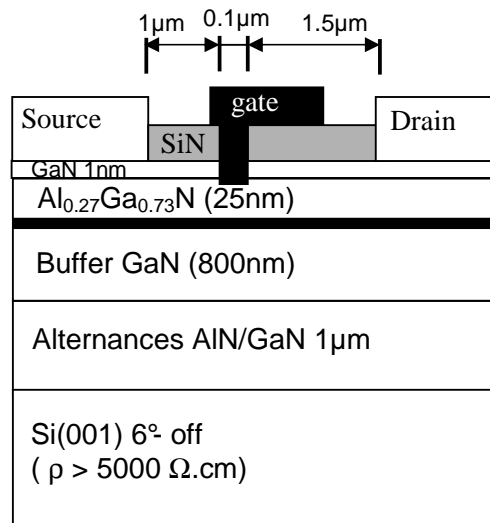


Figure V.16 : Schéma de la structure AlGaN/GaN et de la technologie de grille gamma utilisée combinée avec un recess.

V.4.1. Procédé de fabrication :

Le procédé commence par la formation des contacts ohmiques constituée d'une étape de dépôt d'un multicouche Ti/Al/Ni/Au (12/200/40/100 nm) par évaporation, puis d'un recuit rapide à 900°C durant 30s sous azote. L'isolation du dispositif est assurée par l'implantation d'ions He^+ à de multiples énergies et doses. Une fois cette étape terminée, un film de SiN d'environ 80nm est déposé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). La grille est alors définie par lithographie électronique (e-beam) suivie d'une gravure ionique réactive CHF_3/CF_4 anisotrope du film SiN afin de réduire l'effet de sous gravure de la résine. Différentes longueurs de grille ont ainsi été définies : 0.07 μm , 0.1 μm et 0.15 μm pour une largeur de 150 μm . Un recess correspondant à la gravure du cap GaN et d'une partie de la barrière sur quelques nanomètres par gravure séquentielle (« digital etching ») a été pratiqué. L'objectif de cette étape est d'augmenter la fréquence de coupure en réduisant la longueur de grille tout en respectant le facteur d'aspect $L_g/a > 5$ où « L_g » est la longueur de grille et « a » l'épaisseur de la barrière sous la grille. Le recess de la grille consiste en plusieurs cycles de deux étapes : une première étape d'oxydation de la surface par plasma O_2 et une seconde étape de gravure de l'oxyde par une solution $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1). Ce procédé permet d'obtenir une gravure linéaire de ~0.7nm par cycle avec une bonne reproductibilité sans détérioration de la surface comme observé sur la figure V.17a. La figure V.17b représente l'image AFM d'un recess de 10nm pour une grille de longueur égale à 70nm.

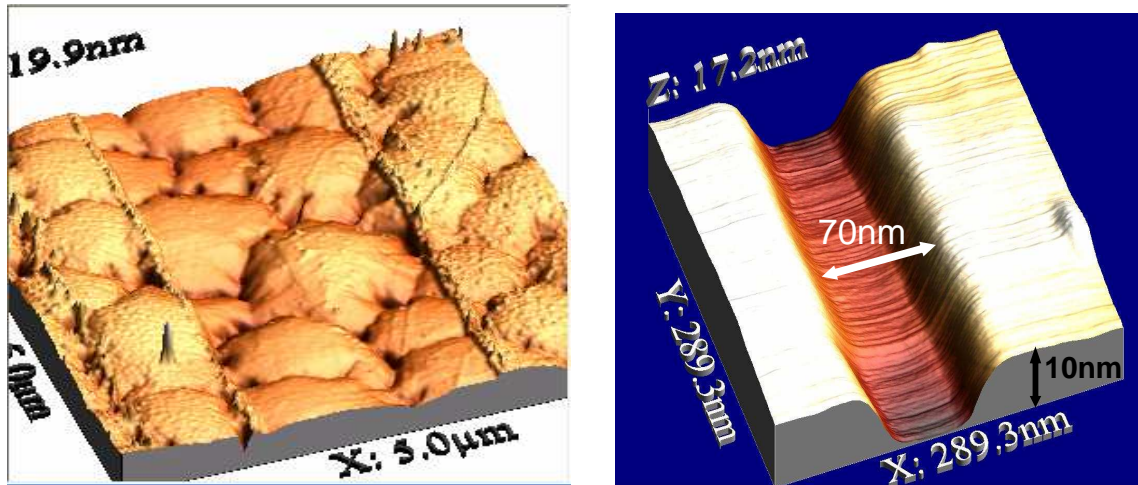


Figure V.17: a) à gauche : Image AFM en 5x5 μm d'une zone de 2 μm ayant subi un recess par gravure séquentielle de 10nm. La rugosité rms de 1.74nm avant process passe à 1.4nm après gravure confirmant que la surface n'est pas détériorée. b) à droite : Image AFM du recess de 10nm d'une grille de longueur égale à 70nm.

Un recuit à 400°C durant 20mn permet ensuite de guérir quelques défauts induits par la gravure et restaurer la qualité électrique de la surface afin de retrouver un courant drain-source similaire à celui mesuré avant l'ouverture du SiN. La partie supérieure de la grille obtenue par dépôt Mo/Au, débordant sur le SiN, est formée par lift-off suite à l'étalement d'une double couche de résine insolée par lithographie e-beam. La figure V.18 représente ainsi l'image MEB de la section d'une grille obtenue par faisceau d'ion focalisé (FIB : Focused Ion Beam).

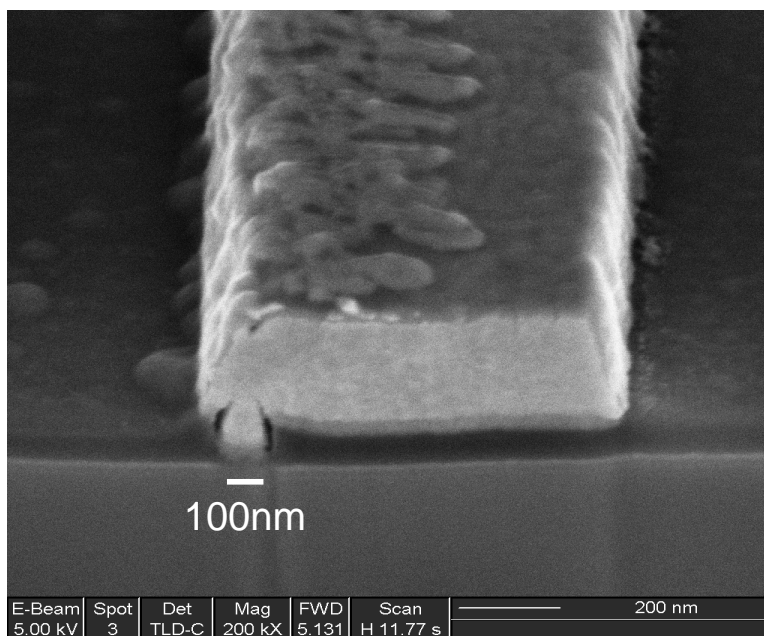


Figure V.18 : Image MEB de la section d'une grille Gamma de 100nm.

V.4.2. Performance DC et micro-onde

Les mesures en continu ont été réalisées par l'intermédiaire d'une source HP4142B. Le courant de drain présente une densité de courant maximum $I_{dss} = 420\text{mA/mm}$ à $V_{ds} = 7\text{V}$ pour une longueur de grille $L_g = 0.1\mu\text{m}$ ($2 \times 150 \times 0.1 \mu\text{m}^2$) (Figure V.19a). La tension de pincement est évaluée autour de -2.6V et la transconductance extrinsèque g_m à 228mS/mm à $V_{gs} = -1.1\text{V}$ (Figure V.19b). Le contact Schottky possède des caractéristiques habituelles avec un courant de fuite relativement faible évalué à $2\mu\text{A}$ à $V_{gs} = -15\text{V}$, et une hauteur de barrière V_b de 0.76V avec un facteur d'idéalité η de 1.52. Les mesures en petits signaux ont été effectuées dans une gamme de fréquences de 1 à 50GHz. La fréquence de coupure (f_t) du gain en courant ainsi que la fréquence maximale d'oscillation (f_{max}) ont été déduites de la mesure des paramètres S par extrapolation des gains en courant $|h_{21}|$ et de Mason U

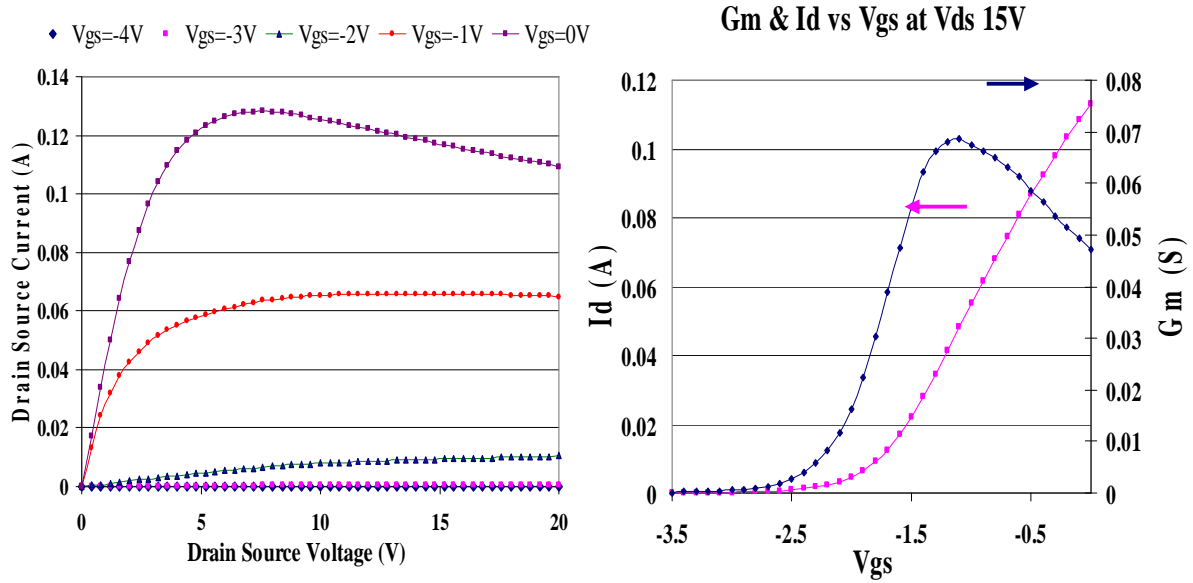


Figure V.19 : a) à gauche : caractéristique $I_{ds}(V_{ds})$ d'un transistor AlGaIn/GaN HEMT de $2 \times 150 \times 0.1 \mu m^2$ (avec V_{gs} [-4V;0V] par pas de 1V). b) à droite : transconductance g_m et courant de drain I_{ds} de ce même transistor à $V_{ds} = 15V$.

avec une régression de 20dB par décade. Ainsi pour $V_{ds} = 15V$ et $V_{gs} = -1.5V$, les valeurs de f_t et f_{max} ont été évaluées à 23GHz et 38GHz respectivement, pour une longueur de grille de 150nm, et à 28GHz et 46GHz pour $L_g = 100nm$ (Figure V.20).

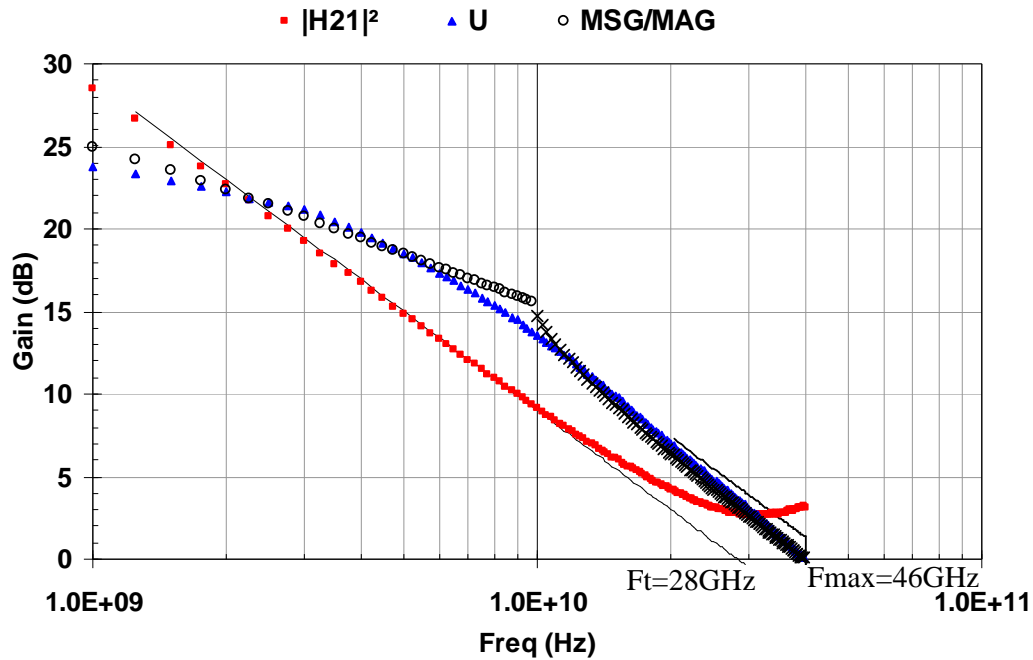


Figure V.20 : Mesure des gain en courant et gain de Mason en fonction de la fréquence d'un transistor AlGaIn/GaN HEMT de $2 \times 150 \times 0.1 \mu m^2$.

Ces résultats résumés dans le tableau V.7 sont en accord avec l'évolution théorique de la fréquence de coupure en fonction de la longueur de grille $f_c \approx \langle v \rangle / 2\pi.L_g$. Les pertes de lignes ont été évaluées à 1dB/mm à 10GHz malgré la haute résistivité du substrat et du buffer de GaN. Pour comparaison, sur les meilleurs dispositifs GaAs, celle-ci est mesurée autour de 0.2dB/mm. Sur Si(111) les pertes dans GaN ont été estimées inférieures à 0.8dB/mm à 10 GHz. L'augmentation de l'épaisseur du buffer de GaN ou encore sa compensation [25-26] permettrait certainement de diminuer ces pertes.

	W (μm)	D	V _b (V)	I _{dmax} (mA/mm)	G _{mmax} (mS/mm) ext	V _p (V)	F _t (GHz)	F _{max} (GHz)
L _g =0.1 μm	300	1.52	0.76	420	228	-2.6	28	46
L _g =0.15 μm	500	1.58	0.85	400	180	-2.6	23	38

Tableau V.7 : Paramètres déduits des mesures en DC et RF de deux transistors AlGaIn/GaN HEMT avec différentes longueurs de grille à V_{ds}=10V.

Afin de mettre en évidence l'influence des différents pièges et de l'échauffement thermique, des mesures de « drain lag » et « gate lag » ont été réalisées (Figure V.21). Dans le cas de mesures pulsées de 400ns par période de 10 μs avec comme tensions initiales V_{ds0} = 0V et V_{gs0} = 0V, l'échauffement thermique est limité.

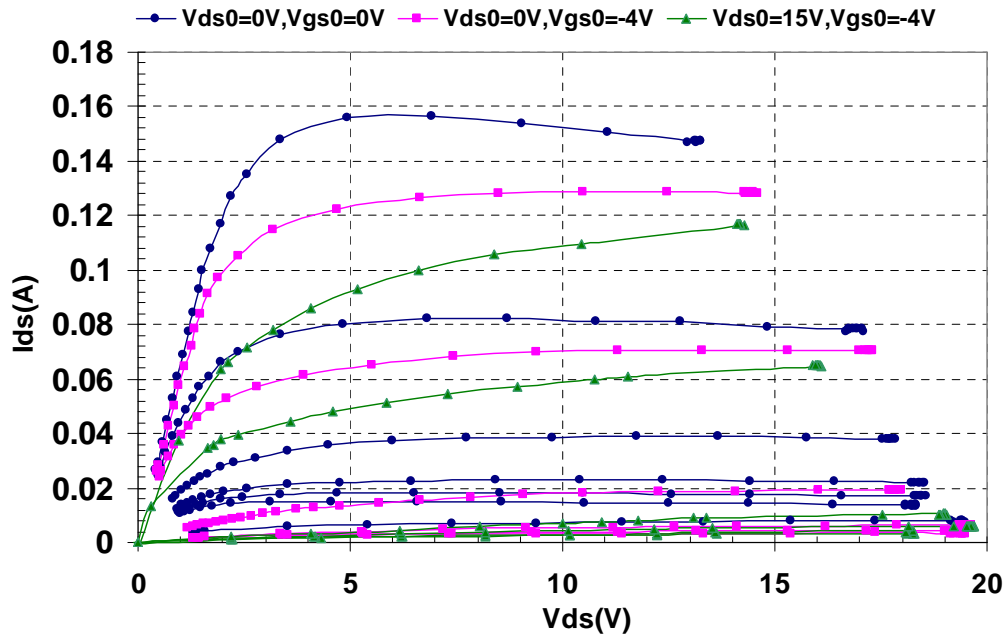


Figure V.21 : Mesure Ids(Vds) en pulsé (400ns ; 10 μs) avec V_{ds0} et V_{gs0} les valeurs initiales de l'impulsion.

Ainsi nous remarquons une augmentation notable de la densité de courant maximum qui passe alors de 420mA/mm en DC à 580mA/mm. La légère diminution du courant I_{ds} avec V_{ds} atteste néanmoins que l'effet thermique n'est pas totalement inhibé par ce type de pulse. Des effets de pièges peuvent également contribuer à cette diminution. Des mesures avec $V_{ds0}=0V$ et $V_{gs0}=-4V$, inférieure à la tension de pincement, permettent d'estimer l'effet de retard lié à des charges piégées en profondeur sous la grille, dénommé « gate lag » en terme anglophone. De la même façon, des mesures à $V_{ds0}=15V$ et $V_{gs0}=-4V$ permettent d'estimer l'effet de retard lié au piégeage de charges entre grille et drain dénommé « drain lag ». Ainsi, à $V_{gs}=-4V$ et $V_{ds}=15V$, les pertes sur le courant I_{ds} , liées à ces effets, sont de 13% et 25% pour chacun respectivement ce qui reste relativement faible. Ceci confirme la qualité du matériau et indique également une plus grande instabilité de la région située entre la grille et le drain, notamment en surface, probablement améliorable avec le procédé de fabrication du transistor.

V.4.3 Mesure de puissance en large signal

Dans des conditions de montages adaptées sur 50 ohms, les caractéristiques en puissance obtenues à $V_{ds}=30V$ et $V_{gs}=-1.2V$, à 2.15GHz, sur un transistor $2 \times 150 \times 0.1 \mu m^2$ nous donnent une densité de puissance saturée de 1W/mm pour un rendement de puissance ajoutée (PAE : power added efficiency) de 17% et un gain linéaire en puissance de 24dB (Figure V.22).

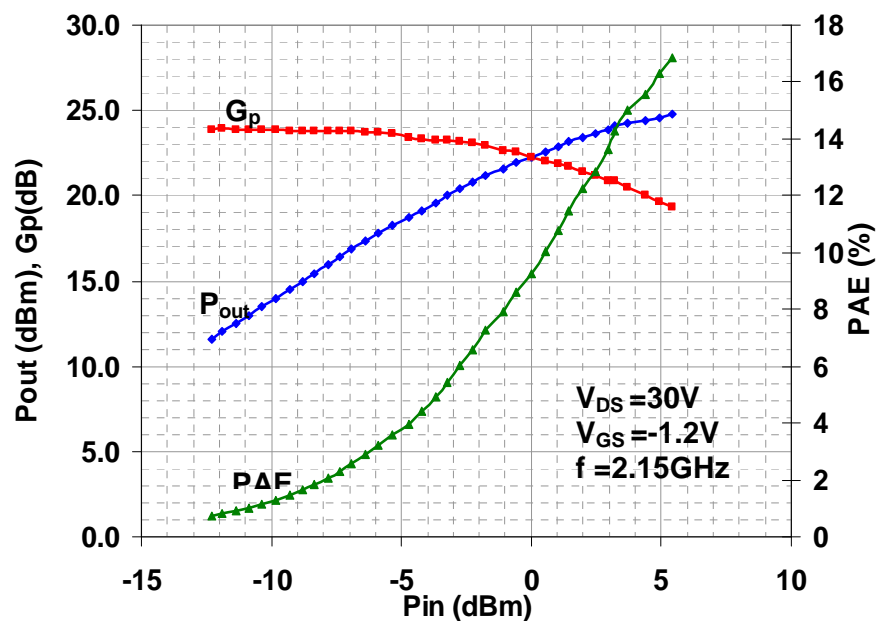


Figure V.22 : Caractéristiques de puissance obtenues à 2.15GHz sur une transistor AlGaIn/GaN de $2 \times 150 \times 0.1 \mu m^2$ ($V_{ds}=30V$ et $V_{gs}=-1.2V$).

V.5. Conclusions

Nous avons montré la faisabilité de la réalisation d'un transistor HEMT AlGaIn/GaN sur un substrat de silicium orienté (001). Grâce aux optimisations, développées dans le chapitre III, du procédé de croissance par épitaxie par jets moléculaires, les propriétés de transport du gaz bidimensionnel d'électrons se sont améliorées de façon notable pour finalement atteindre des caractéristiques proches de celles obtenues actuellement sur substrat de silicium orienté (111) avec une densité de porteurs N_s de $8.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et une mobilité de $1800 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ à 300K. Pour comparaison, ces performances sont supérieures à celles obtenues, par EPVOM, par Dadgar et Schulze, à l'université de Magdeburg en Allemagne, dont les mobilités publiées restent inférieures à $1000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [27].

Par la même occasion, nous avons montré l'influence de la désorientation du substrat suivant la direction [110] sur ces mêmes propriétés de transport et donc sur les performances des transistors. Il semble clair que l'utilisation de substrats désorientés améliore fortement la densité et la mobilité des porteurs. Néanmoins, il faut souligner l'obtention d'un transistor HEMT sur un substrat désorienté de 2° suivant [110] avec des propriétés malgré tout acceptables ($N_s = 6.10^{12} \text{ cm}^{-2}$; $\mu = 990 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$). Ce résultat obtenu sans barrière AlN à l'interface AlGaIn/GaN sur seulement deux alternances AlN/GaN laisse envisager des perspectives d'améliorations notables voire même la possibilité de diminuer encore la désorientation. Cette remarque est très importante dans l'optique d'une intégration future à la micro-électronique silicium basée principalement sur des substrats non désorientés.

Enfin, l'influence de la densité de dislocations a été confirmée, tout comme l'utilité de diminuer les effets du désordre d'alliage par l'insertion d'une couche d'AlN à l'interface AlGaIn/GaN.

Pour finir, les premiers résultats hyperfréquences, obtenus suite à la réalisation de transistors à grille sub-micronique ($L_g \sim 0.1 \mu\text{m}$) à l'IEMN, ont confirmé la faisabilité et surtout le fonctionnement de telles structures dans le domaine radio-fréquence. La densité de puissance de 1 W/mm extraite à 2.15 GHz sur un transistor de $2 \times 150 \times 0.1 \mu\text{m}^2$ reste encore loin de l'état de l'art sur Si(111) (5.1 W/mm à 18 GHz [5]) mais a été largement améliorée à la fin de la rédaction de ce manuscrit avec l'obtention d'une densité de puissance de 2.9 W/mm à 10 GHz sur une structure comportant trois alternances AlN/GaN*.

Il semble donc clair que l'ensemble de ces résultats valide la possibilité de réaliser des transistors HEMT fonctionnels sur l'orientation (001), substrat de référence de la microélectronique silicium.

* voir publication en fin de manuscrit. En attente de publication dans IEEE EDL.

Références chapitre V

- [1] L. Shen, R. Coffie, D. Buttari, S. Heikman, A. Chakraborty, A. Chini, S. Keller, S.P. DenBaars, and U.K. Mishra, IEEE Electron Device Letters **25**, 1, (2004)
- [2] V. Kumar, G. Chen, S. Guo, B. Peres, I. Eliasevich and I. Adesida; Electron. Lett. **41**, 19 (2005)
- [3] D.C. Dumka, C. Lee, H.Q. Tserng, P. Saunier, M. Kumar, Electron. Lett., **40** (16), pp.1023-1024 (2004)
- [4] A. Minko, V. Hoel, S. Lepilliet, G. Dambrine, J.C. De Jaeger, Y. Cordier, F. Semond, F. Natali, J. Massies, IEEE Electron Device Letters, vol. **25** (4), pp.167-169 (2004)
- [5] D. Ducatteau, A. Minko, V. Hoel, E. Morvan, E. Delos, B. Grimbert, H. Lahrèche, P. Bove, J.C. Gaquière, S. Delage, IEEE Electron Device Letters, **27** (1), pp.7-9 (2006)
- [6] F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B vol. **56** (16), pp10024 (1997)
- [7] Z.H. Wu, M. Stevens, F.A. Ponce, W. Lee, J.H. Ryou, D. Yoo, R.D. Dupuis, Appl. Phys. Lett. **90**, 032101 (2007)
- [8] B.K. Ridley, Appl. Phys. Lett. **77**, (7), pp 990-992 (2000)
- [9] Philippe Lorenzini, HDR , (2004)
- [10] D. Zanato, S. Gokden, N. Balkan, B.K. Ridley et WJ Schaff, Semicond. Sci. Technol. **19**, pp 427-432, 2004
- [11] D. Jena, A.C. Gossard, U.K. Mishra, Appl. Phys. Lett. **76**, 1707-1709 (2000)
- [12] D.M. Schaadt, E.J. Miller, E.T. Yu, J.M. Redwing, Appl. Phys. Lett., **78** (1), pp88-90, (2001)
- [13] N.G. Wieman, L.F. Eastman, D. Doppalapudi, H.M. Ng, T. Moustakas, J. Appl. Phys. **83**, 3656 (1998)
- [14] S. Joblot, F. Semond, Y. Cordier, P. Lorenzini, J. Massies, Appl. Phys. Lett. **87**, 133505 (2005)
- [15] I.P. Smorchkova, L. Chen, T. Mates, L. Shen, S. Heikman, B. Moran, S. Kellers, , S.P. Denbaars, J.S. Speck, U.K. Mishra, J. Appl. Phys. **90**, pp 5196-5201 (2001)
- [16] L. Hsu and W. Walukiewicz, J. Appl. Phys. **89**, pp1783-1789 (2001)
- [17] R.S. Balmer, K.P. Hilton, K.J. Nash, M.J. Uren, D.J. Wallis, D. Lee, A. Wells, M. Missous and T. Martin, Semicond.Science and Techn. **19**, L65-L67, (2004)
- [18] D. Jena, thèse de doctorat, « Polarisation induced electron populations in III-V nitride semiconductors Transport, growth and device applications », Université de Californie de Santa-Barbara UCSB, 2003
- [19] S. Joblot, Y. Cordier, F. Semond, P. Lorenzini, S. Chenot, J. Massies, Electronics Letters **42**, 1, p117-118 (2006)
- [20] S. Joblot, Y. Cordier, F. Semond, S. Chenot, P. Vennéguès, O. Tottereau, P. Lorenzini, J. Massies, Superlattices and microstructures **40**, pp295-299 (2006)

- [21] Y.Cordier, P.Lorenzini, M.Hugues, F.Semond, F.Natali, Z.Bougrioua, J.Massies, E.Frayssinet, B.Beaumont, P.Gibart, J-P.Faurie; Influence of crystal quality on electron mobility in AlGaIn/GaN HEMTs grown on Si(111), SiC and GaN templates, Journal de Physique IV **132**, 365-368 (2006)
- [22] Y.Cordier, M.Hugues, F.Semond, F.Natali, P.Lorenzini, Z.Bougrioua, J.Massies, E.Frayssinet, B.Beaumont, P.Gibart, J-P.Faurie, Physica Status Solidi (c) **2**, No. 7, 2195-2198 (2005)
- [23] Y.Cordier, M.Hugues, F.Semond, F.Natali, P.Lorenzini, Z.Bougrioua, J.Massies, E.Frayssinet, B.Beaumont, P.Gibart, J-P.Faurie, J. Crystal Growth **278/1-4**, pp 383-386 (2005)
- [24] S. Boulay, S. Touati, A. A. Sar, V. Hoel, C. Gaquière, J.C. De Jaeger, S. Joblot, Y.Cordier, F.Semond and J.Massies, IEEE Trans. Electron. Dev., vol. **54**., No. 11, 2843 (2007).
- [25] S.Haffouz, H.Tang, S.Rolfe, J.A.Bardwell, Appl. Phys. Lett. **88**, 252114, (2006)
- [26] M. Azize, Z. Bougrioua, P. Gibart, J. Crystal. Growth **299**, 1, 103-108 (2007)
- [27] F. Schulze, O. Kisel, A. Dadgar, A. Krtischil, J. Bläsing, M. Kunze, I. Daumiller, A. Diez, R. Clos, J. Crystal. Growth **299**, 2, 399-403 (2007)

Conclusion générale :

Ce travail de thèse avait pour objectif d'évaluer la faisabilité de la croissance de structures à base de GaN sur substrat de silicium (001) par les deux techniques habituelles d'épitaxie des nitrures d'éléments III : l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) et l'épitaxie en phase vapeur d'organo-métalliques (EPVOM). L'orientation (001) du silicium, contrairement à l'orientation usuelle (111) utilisée jusqu'alors pour la croissance de composés III-N, est l'orientation de prédilection utilisée dans l'industrie microélectronique actuelle. A l'heure de l'intégration hétérogène des technologies MEMS dans des modules à fortes valeurs ajoutées dédiés aux systèmes de télécommunications par différentes techniques de report (flip-chip,...), la co-intégration de composants III-V et III-N avec des composants de technologie MOS apporte un avantage certain en termes de dimension et de procédé technologique.

Nous avons pu montrer la différence significative, malgré leur même nature chimique, de la surface de ces deux types de substrat. Contrairement à l'orientation (111) présentant une symétrie de surface hexagonale et une organisation homogène des atomes avec une reconstruction de surface 7×7 , la surface d'orientation (001) présente une symétrie carrée, donc potentiellement défavorable à l'épitaxie de nitrures en phase wurtzite, et une organisation différente de ces atomes de surface. La structure cubique du silicium implique une rotation de 90° des liaisons atomiques et donc des liaisons pendantes des atomes de surface pour chaque plan atomique (001) successif. Il s'ensuit une reconstruction de surface 2×1 (terrasses de type T_B) et 1×2 (terrasses de type T_A) tournant de 90° au franchissement de chaque marche mono-atomique, ce qui induit la présence de deux orientations cristallines de l'AlN et du GaN comme observé durant les années 1980-1990 lors de l'hétéro-épitaxie de matériaux III-V à base de GaAs sur ce même substrat.

Nous avons mis également en avant la différence de coïncidence entre le réseau hexagonal de l'AlN et les réseaux de surface de silicium (001) et (111). En effet, l'AlN possède une coïncidence identique suivant les trois directions du type $[2-1-10]$ avec le silicium (111) et équivalente à 5:4, tandis que cette coïncidence est naturellement plus faible sur l'orientation (001) avec un paramètre de misfit de 5:4 suivant la direction $[2-1-10]_{\text{AlN}} // [1-10]_{\text{Si}}$, et de 5 :7 suivant la direction $[10-10]_{\text{AlN}} // [110]_{\text{Si}}$.

Afin de contrôler l'organisation atomique à la surface du substrat de silicium (001), l'utilisation de substrats désorientés jusqu'à 6° suivant la direction $[110]$ ainsi que la mise au point d'un procédé de désoxydation sous hydrogène à haute température ont été nécessaires.

D'une part, la désorientation permet d'augmenter la proportion de marches de hauteur bi-atomique, et favorise ainsi la présence majoritaire d'une reconstruction de type 2×1 afin de faciliter la croissance d'une orientation également majoritaire d'AlN puis de GaN. D'autre part, le procédé de désoxydation sous hydrogène permet d'obtenir une surface dont l'arrangement critique des atomes de surface est non perturbé par les cristallites de SiC, ces derniers étant susceptibles d'apparaître lors d'une désoxydation à basse température, avec une proportion de terrasses de types T_A et T_B proche de celle obtenue après une désoxydation sous ultra-vide à haute température.

La mise au point des procédés de croissance par EJM et EPVOM a permis de confirmer les résultats de la littérature concernant la croissance de couches épaisses d'AlN par EJM ou par PVD (« physical vapor deposition ») et de confirmer la stabilité de la phase wurtzite de l'AlN. Ainsi, l'utilisation d'un buffer AlN sur l'orientation (001) du silicium permet le dépôt de couches possédant une unique phase cristalline wurtzite et un axe de croissance orienté suivant la direction (0001). La polarité de l'AlN et donc du GaN est alors la même que sur silicium (111) soit Al- ou Ga- .

L'influence de la désorientation du substrat suivant la direction [110] a été évaluée. On observe la présence de deux orientations cristallines d'AlN et de GaN tournées de 90° et indexées SA et SB avec une proportion identique sur substrat nominal, et la présence d'une unique orientation indexée SB sur un substrat désorienté de plus de 5° . Ce phénomène est la conséquence directe de l'augmentation de la proportion des terrasses de type TB avec la désorientation de la surface de silicium qui favorise la relation épitaxiale suivante : $\langle 0-110 \rangle$ GaN // [110]Si. L'influence de la proportion des deux orientations est prépondérante sur la mosaïcité des couches de GaN finales et donc sur la densité de dislocations, le mode de croissance et l'état de contrainte. Pour les deux techniques d'épitaxie développées, la présence de deux orientations favorise un mode de croissance tri-dimensionnel induit par l'inhomogénéité de la surface et la difficulté de coalescence des grains désorientés. Nous avons pu noter un lien direct entre la qualité du matériau final, la taille des grains, la désorientation du substrat et la mosaïcité. Ainsi, l'augmentation de la désorientation du substrat diminue la proportion de l'orientation minoritaire d'AlN puis de GaN, mais a tendance à réduire la taille des grains, certainement de par une densité de germes à la nucléation plus importante (plus de marches et de terrasses de plus petite taille). Il en découle que la mosaïcité de l'orientation majoritaire du GaN passe par un optimum de désorientation de 3.5° en EPVOM malgré une diminution continue de la proportion de l'orientation

minoritaire. Cet effet moins net en EJM de par un mode de croissance moins « latérale » est tout de même observé. L'orientation minoritaire apportant également des défauts rédhibitoires pour les propriétés de transport des structures HEMT, les désorientations privilégiées pour la technique de croissance EJM sont de 5° et 6° suivant [110].

La compréhension puis la modélisation de la cinétique de relaxation de la contrainte compressive du GaN déposé sur une alternance AlN/GaN nous a permis d'optimiser la structure épitaxiée par EJM pour obtenir des couches non fissurées et une qualité cristalline avec une densité de dislocations de $1.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et donc très proche de celle obtenue sur substrat de silicium (111). Trois systèmes de relaxation ont ainsi été identifiés et quantifiés: la rugosité, la formation de boucles de dislocations qui est l'origine principale de la diminution de la densité de dislocations, et enfin la courbure des dislocations traversantes. A ceci vient s'ajouter la relaxation élastique liée à l'équilibre des forces dans le multicouche, susceptible d'être influencée par la présence de fissures enterrées dans les alternances AlN/GaN inférieures.

Suite à l'optimisation du procédé de croissance, il a été possible de démontrer la faisabilité du premier transistor HEMT AlGaIn/GaN sur l'orientation (001) du silicium, ce qui a été confirmé par la suite par l'obtention d'une hétéro-structure possédant des propriétés de transport proches de celles obtenues sur Si(111) avec une densité de porteurs de $8.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et une mobilité de $1800 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ à 300K, ceci fixant l'état de l'art actuel. La démonstration du fonctionnement en hyperfréquence sur des structures non optimisées a été faite avec la collaboration de l'IEMN et laisse présager à nouveau de résultats proches de ceux obtenus jusqu'alors sur Si(111). Pour preuve, en fin de cette thèse sont mis en avant les derniers résultats* hyperfréquences très prometteurs obtenus sur une structure HEMT épitaxiée par EJM sur 3 alternances AlN/GaN (ces résultats ont été trop tardifs pour les inclure dans le chapitre V du manuscrit). Nous pouvons noter, entre autre, l'obtention d'une densité de puissance de 2.9W/mm à 10GHz.

En parallèle avec cette étude, il est intéressant de mettre en avant l'élaboration de structures optiques : boîtes quantiques GaN/AlN [1], puits InGaIn/GaN [2], réalisation d'une diode électroluminescente. On peut citer également l'épitaxie de couches de GaN semi-polaire, non fissurées et avec une densité de fautes d'empilements raisonnable, en EPVOM, en utilisant un

* papier en attente d'acceptation dans le journal IEEE Electron Device Letter.

buffer 3C-SiC épitaxié par CVD sur un substrat de silicium désorienté également suivant la direction [110].

Pour conclure, cette étude confirme que la croissance de structures de qualité est possible sur l'orientation de prédilection de la microélectronique. Néanmoins, malgré l'obtention de transistors HEMT sur un substrat Si(001) avec une désorientation de 2° seulement, il est toujours impossible de réaliser un dispositif sur substrat nominal. Or, la désorientation implique la présence d'une densité de marches en surface du silicium et peut être rédhibitoire pour la qualité des transistors MOS. Deux solutions permettraient l'intégration de structures III-N. La première serait de venir créer localement des zones désorientées sur substrat (001) nominal et permettre la réalisation de structures locales à base de GaN de bonne qualité cristalline. De nombreux groupes industriels travaillent sur ce sujet*. La deuxième solution consisterait à créer sur une surface nominale une rugosité à très petite échelle afin de former des marches bi-atomiques. Pour compléter ces études, il serait nécessaire de voir la désorientation limite ($< 2^\circ$) du substrat pour l'obtention de couches de qualité non fissurées. L'arrangement de surface avant croissance est le point clef.

Malgré encore quelques difficultés, ces résultats sont donc très encourageants et les dispositifs réalisés sur le substrat Si(001) pourront peut-être un jour posséder des performances compétitives avec les techniques de report ou de transfert par bonding d'hétérostructures à base de GaN. Les matériaux (Al,Ga)N sont très stables chimiquement et en température et donc compatibles sans aucun problème à la filière silicium. Pour exemple, la réalisation de résonateur acoustique (BAW ou SAW) compatible à la filière silicium, utilisant l'AlN pour ses propriétés piézoélectriques existe déjà. Il reste, cependant, le problème du coût, de la capacité des équipements d'épitaxie de matériaux nitrures, qui, à l'heure actuelle, ne sont pas adaptés à la croissance sur substrats standards de grande taille de type 8'' ainsi que l'évaluation du rendement qui est un point clef de l'intégration monolithique au côté de transistor MOS ou autres de la filière silicium.

[1] "Self-assembled GaN QDs grown on silicon (001) substrates by Molecular-Beam Epitaxy", S. Joblot, F. Semond, Y. Cordier, B. Damilano, J. Massies, Quantum dots 2006, Mars 2006, Chamonix, France, poster.

[2] "InGaN quantum well in wurtzite-GaN grown on Si(100) substrate", S. Joblot, A. Dussaigne, B. Damilano, F. Semond, Y. Cordier and J. Massies ; Euro MBE 2005, Mars 2005, Grindelwald, Switzerland, presentation oral.

* V. Destephanis et al, « In-situ HCl etching of Si for the elaboration of locally misorientated surfaces » en attente de publication dans Applied Surface Science.

ANNEXE A : Diffraction des rayons X et qualité structurale

A.1 Evaluation de la mosaïcité :

La mosaïcité d'un cristal se définit par la désorientation moyenne entre les grains selon l'axe de croissance $\langle 0001 \rangle$, on parle alors de tilt, et selon l'axe $\langle 1000 \rangle$, on parle alors de twist (Figure A.1). Un des moyens les plus courants pour déterminer cette mosaïcité est l'étude des raies symétriques ($00l$) et asymétriques ($10-l$), ($20-2l$) et ($30-3l$) par diffraction des rayons X.

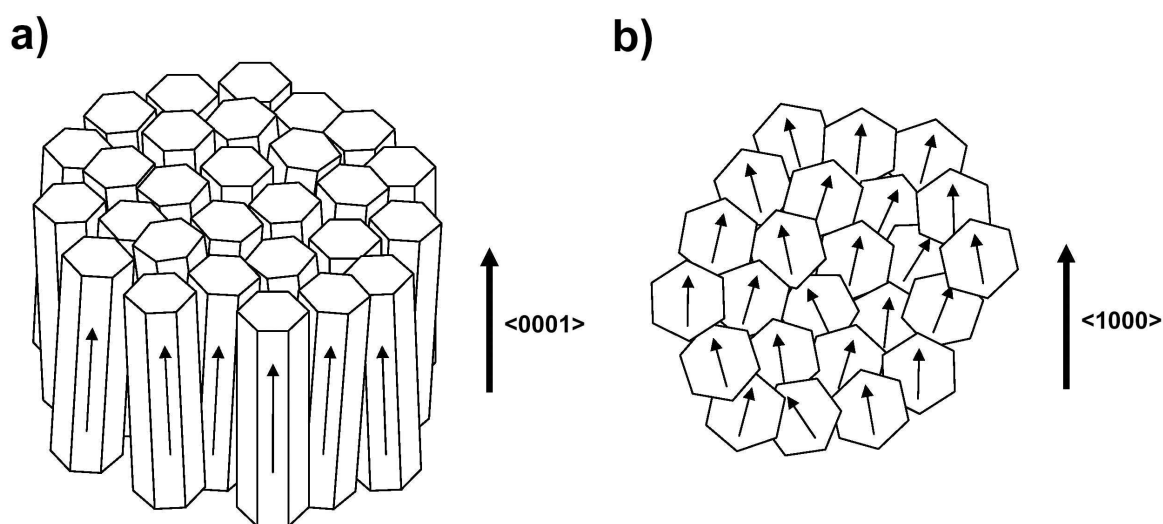


Figure A.1 : a) représentation de l'effet du tilt et b) du twist entre les grains.

A.1.1 Détermination du tilt moyen

Les raies symétriques correspondant à la diffraction des plans perpendiculaires à l'axe de croissance $\langle 0001 \rangle$ donneront principalement une information sur le tilt dans le cas d'une mesure en $\theta : \omega$. La technique habituellement utilisée et nommée « Williamson Hall-plot »¹ consiste à mesurer les largeurs à mi-hauteur des « rocking-curves » (scan en ω) des raies (0002), (0004) et (0006) (= LMH_{sym}), puis à tracer leur évolution en fonction de l'angle θ pondéré par la longueur d'onde du faisceau X ($\lambda_{K\alpha, Cu} = 1.54 \text{ \AA}$).

¹ T. Metzger, R. Höppler, E. Born et al, Philosophical Magazine A 77, 4, 1013-1025 (1998)

Si l'on considère que la taille des grains est suffisamment importante pour éviter tout effet prépondérant d'élargissement des raies, il est alors possible de tirer une loi linéaire de la forme :

$$LMH_{sym} \cdot \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{L_{//}} + tilt \cdot \frac{\cos \theta}{\lambda} \quad (\text{Eq.A.1})$$

Avec $L_{//}$ la longueur de cohérence du faisceau qui peut être assimilée à la taille moyenne des grains si l'on considère que chaque grain est tilté l'un par rapport à l'autre.

Cette loi découle de la relation déduite par Scherrer en 1918 définissant la taille apparente des domaines (Eq.A.3) découlant elle-même en partie de la méthode Double-Voigt (Eq.A.2) suivante. Il est en effet possible d'exprimer la largeur intégrée du pic de diffraction par :

$$\beta = \beta_s + \beta_D \quad (\text{Eq.A.2})$$

Avec β la largeur intégrée totale du pic, β_s l'élargissement lié à la taille des grains¹ et β_D l'élargissement lié aux inhomogénéités dans le plan observé (tilt, contrainte,...).

En considérant que la taille apparente des domaines $\langle D \rangle_v$ est donnée par :

$$\langle D \rangle_v = \frac{K \lambda}{\beta_s(2\theta) \cos(\theta)} = \frac{K}{\beta_s} \quad (\text{Eq.A.3})$$

Avec $\beta_s(2\theta)$ en radian, et K une constante proche de l'unité,

il en vient la relation suivante :

$$\frac{\beta(2\theta) \cdot \cos(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{\langle D \rangle_v} + \frac{\beta_D(2\theta) \cdot \cos \theta}{\lambda} \quad (\text{Eq.A.4})$$

A.1.2 Détermination du twist moyen

Le meilleur moyen pour déterminer le twist entre les grains est d'évaluer la largeur à mi-hauteur des raies des plans perpendiculaires au plan de croissance ($l00$), néanmoins cette mesure est assez fastidieuse à réaliser. Le moyen le plus adapté à notre appareil de mesure est donc de mesurer la largeur à mi-hauteur des raies asymétriques (LMH_{asym}) qui englobe l'effet du tilt et du twist, et de tracer leur évolution en fonction de

¹L'élargissement dépend en partie de la taille de grains. Cet élargissement dépend directement du facteur de forme dépendant directement de la taille du cristal dans le réseau réciproque.

l'angle d'inclinaison du plan χ par rapport à la normale. Une méthode définie par Srikant et al² montre qu'il est alors possible d'extrapoler cette variation pour χ égal à 90° afin d'obtenir le twist moyen. Cette méthode prend en compte l'inter-dépendance entre le tilt et twist, c'est-à-dire l'effet que ces désorientations entraînent l'une sur l'autre. Le variation est alors assez proche d'une loi linéaire de la même forme que celle définie dans le Williamson Hall plot :

$$LMH_{asym.} \frac{\sin \chi}{\lambda} = \frac{1}{L_{\perp}} + twist. \frac{\sin \chi}{\lambda} \quad (\text{Eq. A.5})$$

Avec L_{\perp} la longueur de cohérence verticale.

L'angle d'inclinaison de la raie asymétrique (30-32) étant de l'ordre de 70° et donc relativement proche de 90°, il est de coutume, dans les nitrures, d'évaluer le twist moyen directement par la largeur à mi-hauteur de la rocking curve de cette réflexion.

A.1.3 Estimation quantitative des domaines désorientés

Dans une structure hexagonale, la symétrie d'ordre 6 suivant l'axe de croissance implique qu'une famille de plans asymétriques doit avoir 6 réflexions tournées l'une de l'autre de 60°. Un scan en ϕ , défini comme une rotation suivant l'axe de croissance donne alors 6 réflexions sur 360° (Figure A.3a). Dans notre cas particulier, le matériau épitaxié qu'il soit de l'AlN, du GaN ou encore de l'AlGaIn, deux orientations cristallines tournées l'une de l'autre à 90° (ou 30°) sont susceptibles d'être présentes entraînant 12 réflexions sur 360° (Figure A.3b).

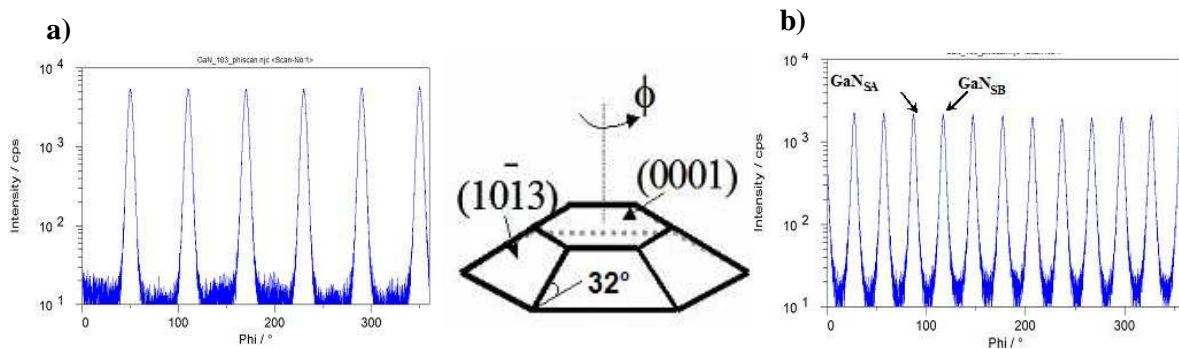


Figure A.3 : scan en phi de la raie asymétrique (10-13) d'une couche de GaN possédant a) une seule orientation cristalline et b) deux orientations cristallines tournées de 30°. Le schéma au centre de la figure représente les plans (10-13) d'un cristal de GaN.

² Srikant et al, J. Appl. Phys. 82 (9), 4286 (1997)

Il est alors possible de définir la proportion globale dans la couche de chaque orientation cristalline en effectuant le rapport de l'intégration des intensités diffractées. La raie asymétrique que nous avons choisie comme référence pour déterminer la proportion de chaque orientation est la raie (10-13) de par son intensité importante et sa valeur de χ relativement faible induisant une bonne pénétration du faisceau.

A.2. Détermination de la densité de dislocations traversantes

La technique de caractérisation par MET (Microscopie Electronique en Transmission) étant relativement lourde de par la préparation des lames minces, nous avons été amené d'utiliser deux méthodes complémentaires pour évaluer la densité de dislocations traversantes de nos échantillons. L'AFM (Microscopie à Force Atomique) est un moyen couramment utilisé pour quantifier les dislocations traversantes apparaissant sous forme de dépressions en surface de l'échantillon, cette technique assez précise pour des couches déposées par EPVOM est néanmoins assez hasardeuse pour des couches déposées par EJM ammoniac, du fait de la présence d'une rugosité cinétique se manifestant par des collines venant gêner leur mise en évidence. Une des techniques déjà utilisée au laboratoire est de « recuire » les échantillons EJM sous ammoniac à haute température, ($\sim 1050^\circ\text{C}$) dans un réacteur CVD à basse pression, afin de diminuer la rugosité moyenne par diffusion des terrasses en surface. La figure A.4 rend compte de l'effet d'un tel recuit.

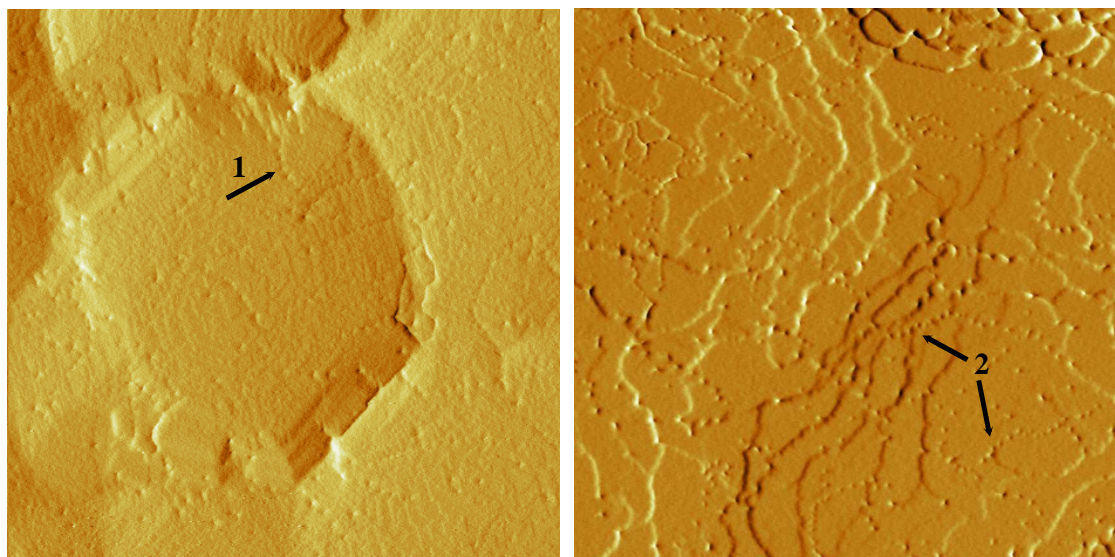


Figure A.4 : Images AFM $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ en mode dérivé de la surface d'une hétérostructure AlGaIn/GaN épitaxiée sur Si(001) 6° -off a) après croissance et b) après recuit à haute température sous ammoniac. Les flèches 1 et 2 pointent sur des joints de grains formés par un ensemble de dislocations traversantes.

Une fois cette étape réalisée, les dislocations sont alors beaucoup plus facilement discernables (dislocations mixtes et coins) et, outre la densité de dislocations, une taille de grains moyenne peut être estimée.

L'autre méthode utilise des paramètres expérimentaux tels que la taille des grains déterminée par AFM (d_0) et le twist moyen (α) déterminé généralement par la largeur à mi-hauteur de la raie asymétrique (30-32). Avec ce dernier, nous pouvons remonter à la distance moyenne entre dislocations:

$$d = \frac{b}{2 \cdot \sin(\alpha/2)} \quad (\text{Eq. A.6})$$

avec d la distance entre dislocations, b le vecteur de Burgers ($b = a = \frac{1}{2} \langle 11-20 \rangle$) et α le twist moyen en Radian

et en considérant les grains hexagonaux, il est alors possible d'estimer une densité de dislocations coins traversantes de type \bar{a} moyenne :

$$\rho_{TD} = A \cdot \frac{1}{b} \cdot \sin \alpha \cdot \frac{1}{d_0} \quad (\text{Eq.A.7})$$

Avec $A = 1.55$

La valeur de A a été déduite en considérant une répartition homogène des grains et une rotation entre chaque grain de $\alpha/2$ (avec $2 \cdot \sin(\alpha/2) \sim \sin \alpha$).

A.3. Projection stéréographique (figure de pôle)

Cette projection permet de représenter dans un même plan les différentes familles qui composent un cristal. Un peu à l'image du réseau réciproque, chaque famille est d'abord symbolisée par un point porté sur une demi-sphère. Ce point, appelé pôle, est l'intersection de la normale à la famille de plans et de la sphère. On crée la projection plane, ou figure de pôle, en traçant les droites passant par les intersections précédentes et un point fixe situé sur l'autre hémisphère. La projection stéréographique est alors construite dans le plan diamétral de la sphère dont la normale passe par le point fixe de projection (Figure A.5).

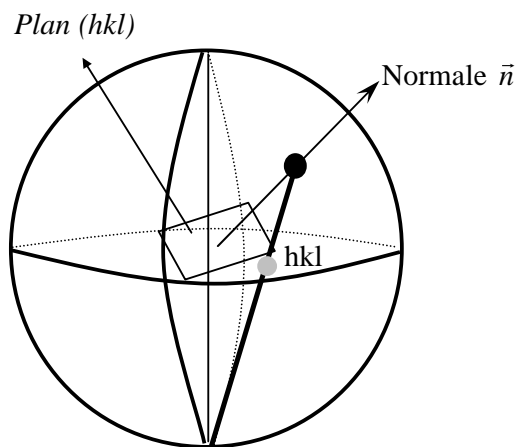


Figure A.5 : Construction du pôle hkl par projection stéréographique.

ANNEXE B : Suivi de la courbure d'une structure HEMT par mesure in-situ

Dans le chapitre III, nous avons tenté de modéliser les différentes étapes et systèmes permettant la relaxation de la contrainte compressive induite dans la dernière couche de GaN par le jeu des différentes alternances AlN/GaN insérées dans la structure. Nous avons donc vu que ce paramètre était critique afin de limiter l'état de contrainte extensif final de la structure induit lors du refroidissement par la différence des coefficients de dilatation entre le substrat de silicium et le GaN. Des mesures in-situ du paramètre de maille de surface par RHEED nous ont ainsi permis de prédire la cinétique de relaxation de la contrainte en fonction de la densité de dislocations traversantes coins de type a. Cette méthode ne nous donnait, néanmoins, qu'une vision de l'état de contrainte de surface de la couche finale de GaN et non de la structure totale.

Une technique employée fréquemment en épitaxie permet d'obtenir cette information par mesure de la courbure de l'échantillon tout au long de la croissance. Cette méthode permet cette fois-ci de remonter à l'état de contrainte totale de la couche. A l'instant t , la courbure dépend, en effet, de l'équilibre des forces dans chaque couche de l'empilement.

Nous avons donc été amenés à la fin de cette thèse à réaliser une telle mesure de courbure dans un bâti EJM compact 21 dans le cadre d'un laboratoire commun CRHEA-RIBER grâce à un équipement développé par l'entreprise LAYTEC spécialisée dans la mise au point et la commercialisation de systèmes de mesure in-situ de réflectivité, courbure, et température,... Cet essai nous a également permis de transférer le procédé pour la première fois d'un équipement à un autre.

La figure B.1 représente ainsi l'évolution de la courbure lors de la croissance d'une structure à 2 alternances AlN/GaN et une couche finale de GaN de 800nm comportant en surface une barrière AlGaIn de 25nm à 25% en aluminium sur un substrat de silicium (001) désorienté de 6° suivant [110]. La structure finale est non fissurée et la croissance s'est comportée de façon similaire à celle obtenue sur le bâti d'épitaxie utilisé pour développer ce procédé. Ce point est important puisqu'il confirme que le procédé est transférable.

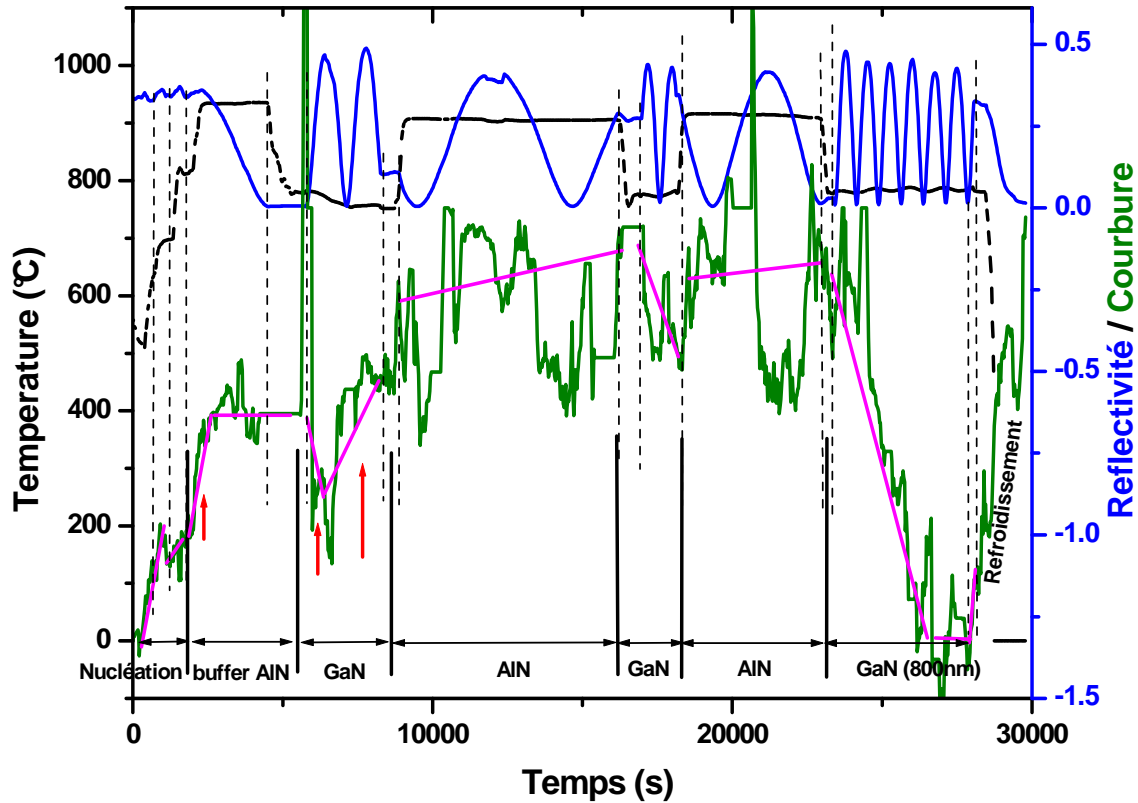


Figure B.1. : évolution des différents paramètres : température (en pointillé noir), réflectivité (en bleu) et mesure de courbure (en vert), tout au long de la croissance par EJM d'une structure HEMT comportant une couche épaisse de GaN de 800nm et deux alternances AlN/GaN suivant le procédé standard développé lors du chapitre III sur Si(001) désorienté de 6° suivant $[110]^*$.

Le signal de mesure de courbure, basé sur la différence de distance entre deux rayons émis perpendiculairement à la surface puis réfléchis avec un certain angle imposé par la courbure de l'échantillon ayant été relativement bruité lors de cette manip, le trait violet sert de guide pour l'œil pour l'évolution de la courbure. Sur ce graphique, une augmentation de la courbure implique l'ajout d'une contrainte extensive (courbure concave), une diminution de la courbure implique l'ajout d'une contrainte compressive (courbure convexe).

Tout d'abord, nous remarquons un effet important de la montée en température du substrat lors de l'étape de nucléation du buffer AlN. Cette augmentation peut être induite par une inhomogénéité de la température du substrat, entre bord et centre, lors de la montée. A cet

* Les variations brutales de signal sont dues à l'impossibilité de faire la mesure pour les minima d'intensité de réflexions des lasers sondes.

effet peut se cumuler l'état extensif des premières mono-couches du buffer AlN malgré le fait qu'une partie de cette contrainte est relaxée très rapidement.

Reprenons les parties une par une :

- buffer AlN : la courbure reste constante ce qui confirme que l'AlN est totalement relaxé dès les premiers nanomètres et n'induit aucune variation de la contrainte globale.
- 1^{ère} couche de GaN : si nous ne considérons que les états de début et de fin nous remarquons une augmentation légère de la courbure, donc de la contrainte extensive, ce qui tendrait à dire que cette couche est en extension. Cela est assez surprenant compte tenu que le buffer AlN inférieure devrait induire une contrainte compressive. Maintenant, si l'on considère que les singularités visibles, et définies par les flèches rouges, ne sont pas des artefacts induits par la mesure, nous pouvons noter deux parties : dans un premier temps une diminution de la contrainte extensive induite certainement par une légère compression dans le GaN malgré la rugosité de surface présente (chap.III), puis une augmentation de cette contrainte extensive qui pourrait correspondre à la disparition de la rugosité de surface.
- 1^{ère} couche d'AlN : nous remarquons une très légère augmentation de la contrainte extensive attestant bien que la couche d'AlN est quasiment relaxée à température de croissance.
- 2^{ième} couche de GaN : la qualité cristalline étant meilleure, cette couche ne possède plus de stade de rugosification. Nous remarquons ainsi une contrainte compressive.
- 2^{ième} couche AlN : même évolution que pour la première.
- Couche finale de GaN : l'effet de mise en compression de la couche finale de GaN est confirmé puisque la contrainte compressive induite par l'AlN dans cette couche permet de contrebalancer entièrement la contrainte extensive de la structure puisque la courbure redevient identique à celle du départ au bout de 600nm. Après cette épaisseur, la courbure reste stable ce qui implique que le GaN est entièrement relaxé à ce niveau. Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que cette épaisseur est proche de celle estimée par la cinétique de relaxation au chapitre III pour une telle structure (avec une densité de dislocations traversantes de $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).

Cette expérience a donc permis de confirmer les hypothèses faites lors du chapitre III et de visualiser d'une façon différente l'effet de la contrainte compressive induite sur la couche finale de GaN, par l'alternance AlN/GaN, sur l'état de contrainte globale, et donc la courbure, de la structure.

ANNEXE C: Etudes complémentaires de la croissance de GaN par EPVOM sur substrat de silicium (001)

C.1 Influence de l'hydrogène

L'influence de l'hydrogène sur la morphologie de la croissance par EPVOM de GaN a pu être développée par différentes équipes dans le passé. Il a été montré, en effet, que celui-ci avait pour caractéristique de stabiliser les facettes et favoriser un mode de croissance tridimensionnel. Dans notre cas, où la croissance de GaN a fortement tendance à être 3D, il est intéressant d'évaluer l'effet de ce gaz vecteur. Nous avons donc réalisé deux couches de GaN de 400nm d'épaisseur sur un substrat de Si(001) désorienté de 5° et ayant subi une préparation haute température sous hydrogène : une sous un mélange $N_2:H_2$ standard de 50:50 et une sous un mélange composé principalement d'azote soit un rapport $N_2:H_2$ de 92:8. Nous remarquons sur la figure C.1 que la coalescence est effectivement facilitée avec la réduction de l'hydrogène.

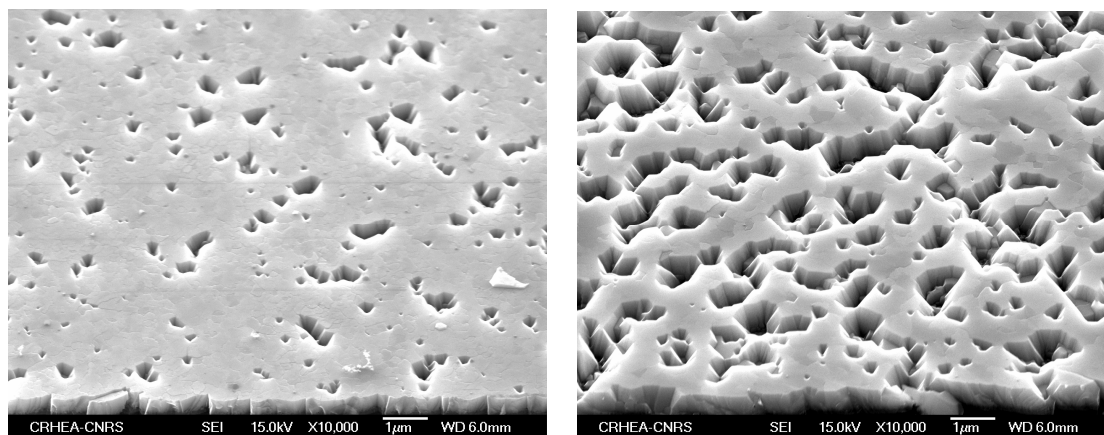


Figure C.1 : : couche fine de GaN (400nm) épitaxiée sur un buffer d'AlN de 110nm (à $T=1150^{\circ}C$) à $1150^{\circ}C$ et 100mbar sous un mélange de gaz vecteurs a) N_2/H_2 (92:8) et b) N_2/H_2 (50:50) sur un substrat de silicium (001) désorienté de 5° suivant la direction [110].

Mais attention, cet effet ne doit pas être uniquement mis sur le compte de la stabilisation des facettes par l'hydrogène puisque l'aspect thermique peut également rentrer en jeu. Effectivement, l'hydrogène facilite la convection et pourrait avoir tendance à diminuer la température en surface du substrat. Sachant que nous avons pu noter que $10^{\circ}C$ supplémentaire suffisait à faciliter la croissance latérale de façon notable.

Ce point relativement important pour permettre une coalescence rapide de nos couches et ainsi l'insertion de super-réseaux efficaces ou d'hétérostructures a, néanmoins, un effet

« pervers » puisqu'il semblerait que la qualité cristalline en est diminuée. Cela s'explique assez facilement si l'on considère que le mode de croissance 3D permet la courbure des dislocations traversantes et ainsi leur annihilation comme cela a été montré dans le chapitre IV.

C.2 Optimisation du buffer AlN

Pour compléter l'étude développée dans le chapitre IV concernant les paramètres de croissance du buffer AlN, épaisseur et nucléation, nous avons remarqué une influence importante de la température de croissance de l'AlN. Ainsi, les propriétés optiques et cristallines sont améliorées si pour une étape de nucléation réalisée à 1150°C la croissance s'opère à 1180°C contre 1150°C comme développé dans le chapitre IV. En effet, la largeur à mi-hauteur du bord de bande de GaN obtenu par photoluminescence, à 10K, passe de 32meV à 30meV tandis que la largeur à mi-hauteur de la raie (30-32) passe de 3.6° à 3.1° pour des couches de GaN de 600nm. Si l'on cumule cet effet à l'utilisation d'une préparation de surface sous hydrogène, ces largeurs à mi-hauteur passent à 29meV et 2.2° respectivement notant à nouveau une nette amélioration (Figure C.2).

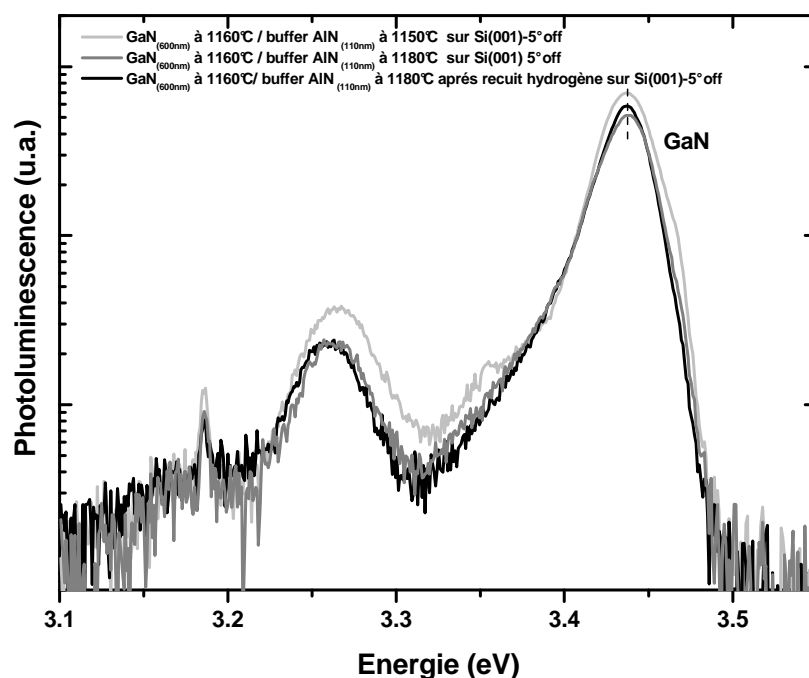


Figure C.2 : Spectre de photoluminescence à 10K, à $\lambda=325\text{nm}$ (HeCd) de couches de GaN de 600nm épitaxiées sur un buffer d'AlN de 110nm à 1150° et 1180°C sur Si(001) désorienté de 5° suivant [110].

C.3. Structure hybride EJM-EPVOM

Nous avons vu lors du chapitre IV (partie IV.4.3), l'effet bénéfique de l'utilisation d'un buffer AlN réalisé par EJM. En effet, la qualité cristalline d'une couche fine de GaN épitaxiée par EPVOM sur un tel buffer par reprise de croissance possède une amélioration d'un facteur non négligeable proche de 1,5 sur les largeurs à mi-hauteur des rocking curves des raies (0002) et (30-32). Dans la continuité de cette étude, une étude a débuté afin d'optimiser la croissance et d'évaluer l'influence sur la qualité cristalline de super-réseaux (SR) AlN/GaN dans notre bâti. En effet, de nombreuses études ont montré l'efficacité de l'insertion de telles structures sur la densité de dislocations et l'état de contrainte final de la couche de GaN. Les premiers essais réalisés sur des couches « tout EPVOM » sur Si(001) n'étant pas concluantes, nous avons préféré commencer cette étude sur ces structures hybrides.

Ainsi, en nous basant sur les études réalisées par E. Feltin et H. Lahèche lors de leur travaux de thèse, suite à la reprise de croissance de 250nm de GaN sur un buffer GaN/AlN épitaxié au préalable par EJM sur un substrat de silicium (001) désorienté de 5° suivant [110], un super-réseau AlN_{6nm}/GaN_{4nm} à 20 alternances et un pourcentage moyen de 60% en aluminium a été inséré avant la croissance de 500nm de GaN (Figure C.3). Comme nous avons pu en discuter auparavant, le paramètre de maille moyen du super-réseau, inférieur à celui du GaN, doit permettre la mise en compression des premiers nanomètres de GaN et ainsi activer un système d'annihilation des dislocations suite à la formation de boucles (thèse Eric Feltin, Chap IV.7).

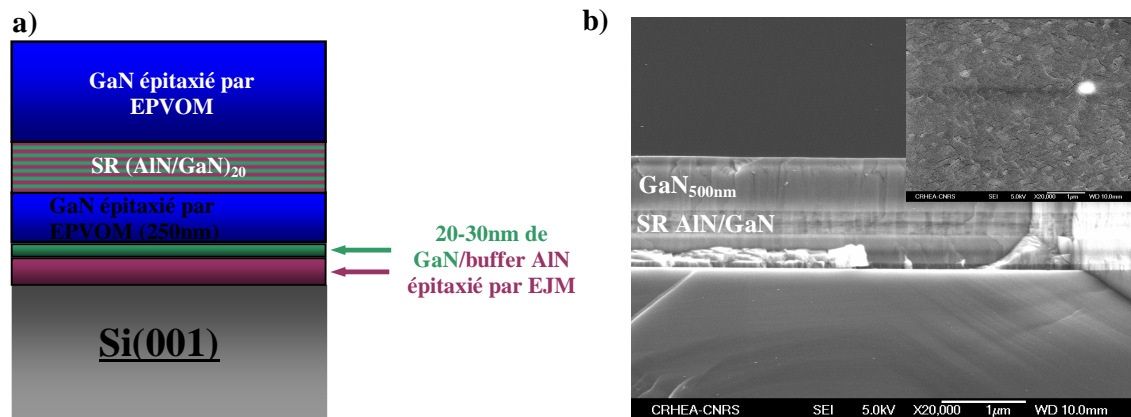


Figure C.3 : a) représentation de la structure épitaxiée par EPVOM et possédant un super-réseau (AlN/GaN)₂₀ sur un buffer AlN préalablement réalisé par EJM, b) image MEB de la section (en insert : surface).

Comme développé dans le chapitre III, nous pouvons nous attendre à une relaxation de la contrainte d'autant plus rapide que la densité de dislocations est importante, induite soit par la rugosité de surface plus importante soit par les dislocations elles-même (courbure et boucles). La diffraction des rayons X confirme donc effectivement l'efficacité d'un tel super-réseau. En effet, la largeur à mi-hauteur des raies (0002) et (30-32), définissant d'une part le tilt et d'autre part le twist, sont plus faibles et évaluées à 0.41° et 1.65° (contre 0.42° et 1.9° sur une couche de GaN de 500nm épitaxiée sur un buffer identique). Cette amélioration est certes due à l'épaississement de la couche totale, néanmoins, si l'on regarde maintenant l'état de contrainte final de la couche, les images réalisées au microscope optique montrent que la densité de fissures diminue également de façon notable (Figure C.4) attestant bien l'application d'une contrainte compressive sur une partie de la couche finale de GaN à température de croissance et donc de l'efficacité du super-réseau.

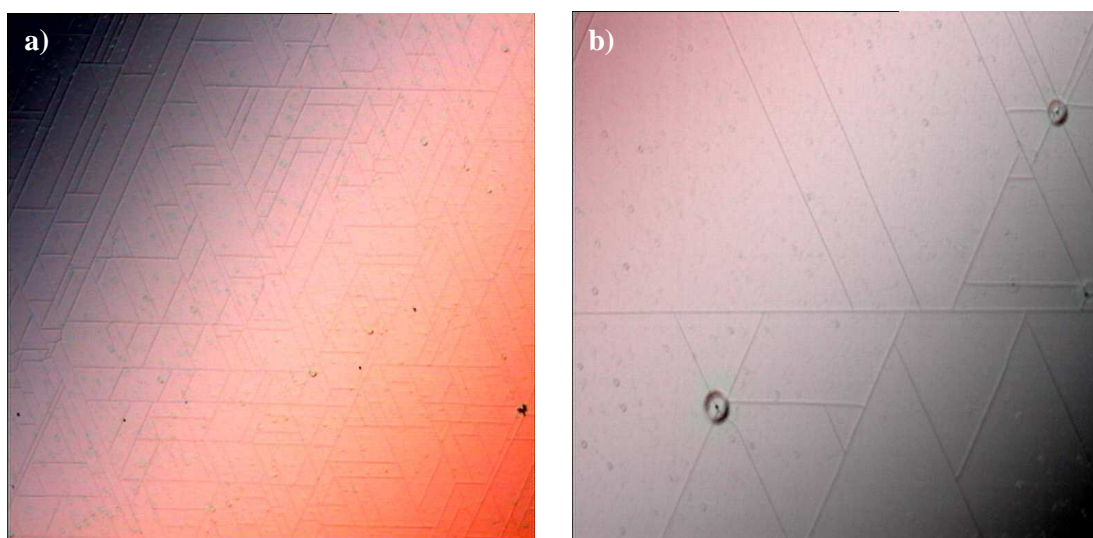


Figure C.4 : Images au microscope optique de la surface d'une couche de GaN de 500nm épitaxiée par EPVOM a) sur un buffer d'AlN déposé par EJM, et sur b) un empilement : super-réseau $(\text{AlN}/\text{GaN})_{20}$ / $\text{GaN}_{250\text{nm}}$ déposé par EPVOM sur un buffer d'AlN déposé par EJM.

Afin de valider ce résultat, nous avons décidé de réaliser une structure hybride comportant cette fois-ci 3 super-réseaux $(\text{AlN}/\text{GaN})_{20}$ comme représenté sur la figure C.5.

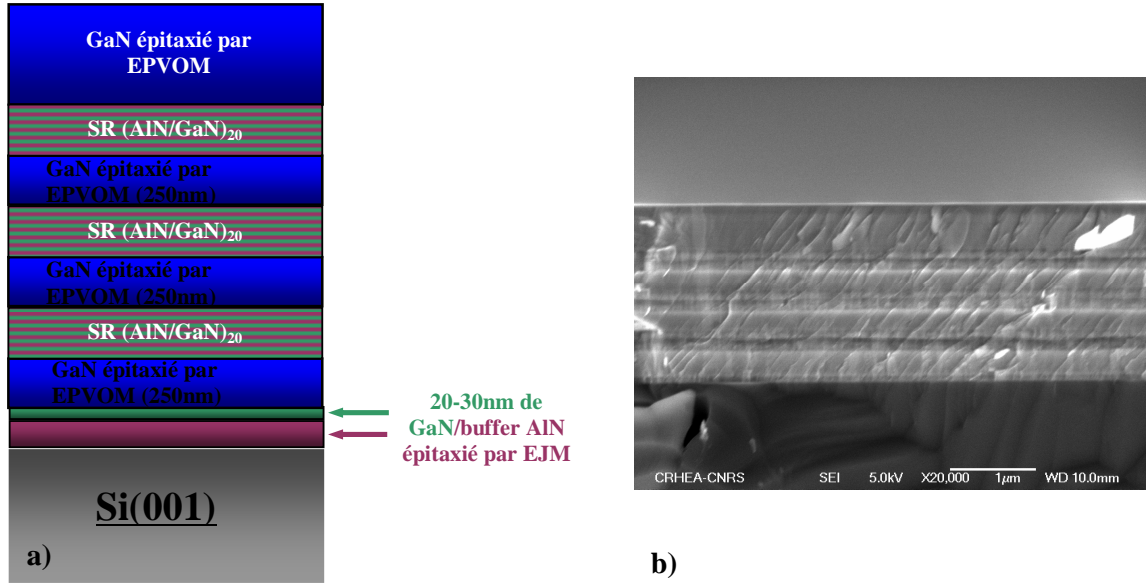


Figure C.5 : a) représentation de la structure épitaxiée par EPVOM et possédant un super-réseau $(\text{AlN}/\text{GaN})_{20}$ sur un buffer AlN préalablement réalisé par EJM, b) image MEB de la section.

Contrairement aux effets observés sur Si(111), la multiplication du nombre de super-réseaux n'améliore pas les propriétés structurales du GaN et au contraire les dégrade. En effet, la largeur à mi-hauteur de la raie (0002) est alors de 0.7° tandis que celle de la raie (30-32) est de 1.92° . Si l'on regarde l'état de contrainte, la densité de fissures est quasiment identique.

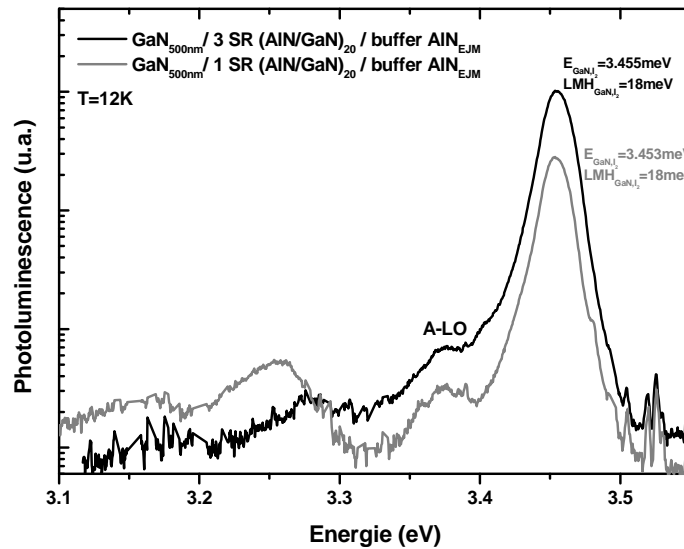


Figure C.6 : spectres de photoluminescence, à 10K ($\lambda=244\text{nm}$), réalisés sur deux couches de GaN de 500nm épitaxiées sur des structures « hybrides » possédant un ou trois super-réseaux $(\text{AlN}/\text{GaN})_{20}$.

Les spectres de photoluminescence réalisés sur ces deux échantillons (figure C.6) sont assez proches et confirment que les propriétés optiques et l'état de contrainte du GaN sont également similaires.

Cet effet contradictoire avec les résultats obtenus sur substrat de silicium (111) peut s'expliquer soit par le fait que la croissance des super-réseaux n'est pas suffisamment optimisée, soit parce que la qualité du matériau trop médiocre rend inefficace l'insertion de telles structures. Pour le premier cas, il faut effectivement rappeler que les alternances AlN/GaN dans le super-réseau sont réalisées manuellement avec une rampe de pression de 50mbar à 100mbar entre l'AlN et le GaN. Enfin les épaisseurs choisies de 6nm et 4nm ne sont peut-être pas adaptées dans notre cas. En effet, nous avons vu que les systèmes d'annihilation des dislocations traversantes (chap III) dépendaient fortement de l'état de contrainte du GaN, ainsi l'augmentation de la concentration moyenne en aluminium pourrait peut-être rendre plus efficace celui-ci. Pour le second cas, le système d'annihilation des dislocations, pour les couches épitaxiées par EPVOM, est principalement lié à la formation de boucles guidées par l'état de contrainte, néanmoins, dans notre cas, les joints de grains à forte densité de dislocations couplés au mode de croissance par EPVOM induisent une rugosité de surface beaucoup plus importante que sur Si(111) ou qu'en EJM. Par conséquent, il n'est pas impossible de penser que la relaxation de la contrainte s'opère préférentiellement par cette rugosité diminuant les interactions entre dislocations traversantes et ainsi la formation de boucles. Une analyse au microscope électronique en transmission du dernier échantillon présenté pourrait donner quelques réponses à ce sujet.

ANNEXE E : développement du procédé de fabrication d'un transistor HEMT au CRHEA

Le procédé de réalisation des transistors HEMT développé au CRHEA durant les dernières années comporte 4 étapes et 3 niveaux de lithographie. L'appareil de lithographie UV utilisée limite la taille des motifs et donc de la longueur de grille à une valeur supérieure au micromètre. Le jeu de masques utilisée permet dans le même temps la réalisation de motifs de caractérisation électrique tels que des barreaux de Hall, des motifs Van der Pauw ou encore des diodes.

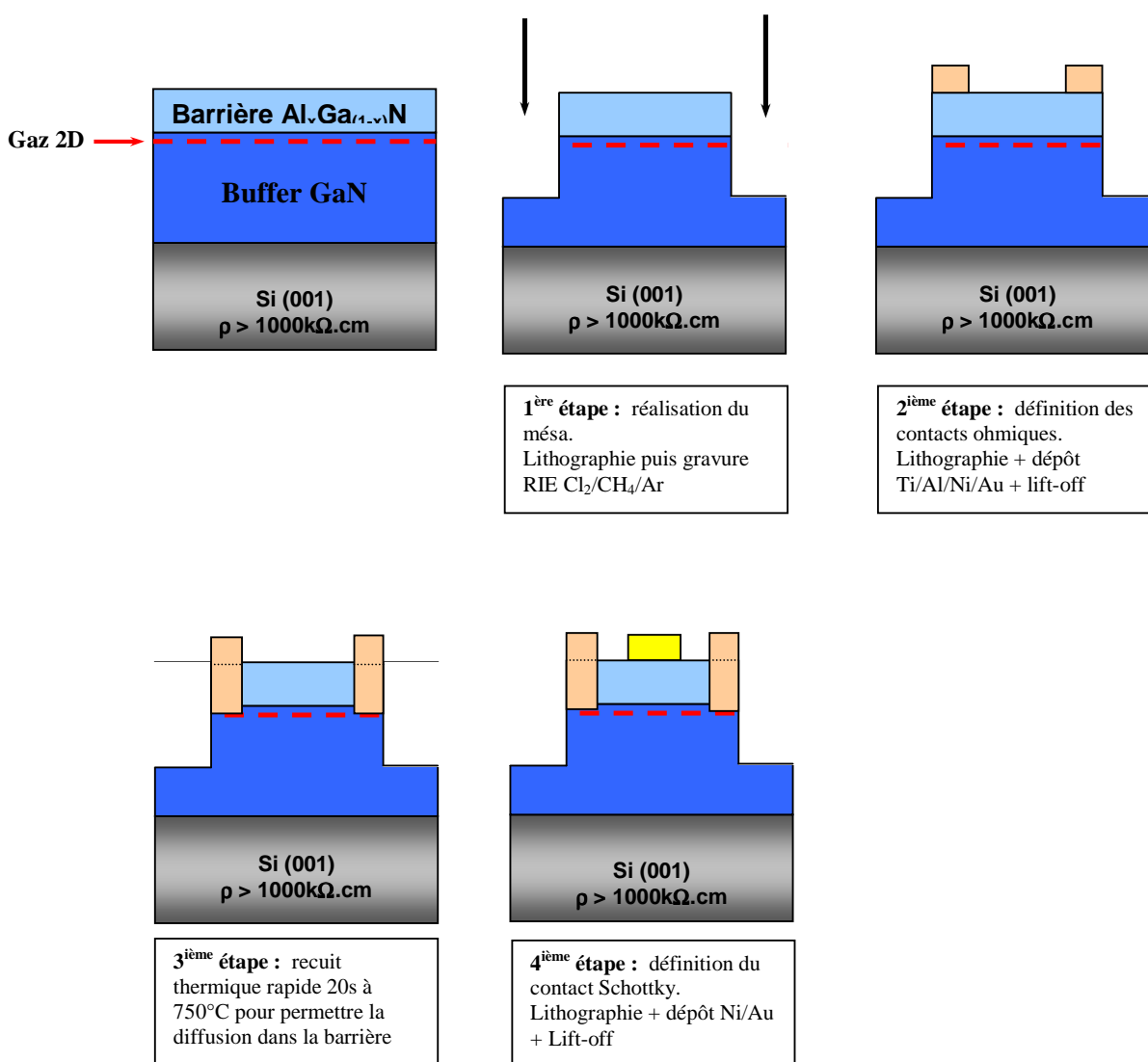


Figure E.1 : Développement des différentes étapes de réalisations d'un transistor HEMT

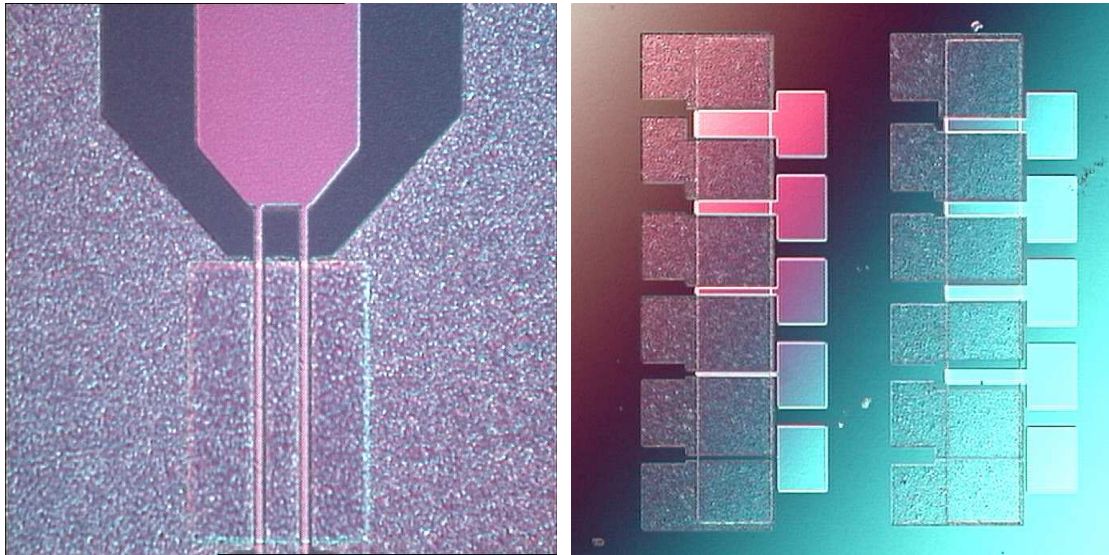


Figure E.2 : Images au microscope optique, à gauche, d'un transistor HEMT à double grille de type $2 \times 3 \times 100 \mu\text{m}$, et à droite, d'une succession de transistors HEMT de longueur de grille et d'espacement drain-source variable pour une largeur de $150 \mu\text{m}$.

Hexagonal *c*-axis GaN layers grown by metalorganic vapor-phase epitaxy on Si(0 0 1)

Sylvain Joblot^{a,b,*}, Eric Feltin^c, Emmanuel Beraudo^a, Philippe Vennéguès^a,
Mathieu Leroux^a, Franck Omnès^d, Marguerite Laügt^a, Yvon Cordier^a

^a*Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications, Centre National de la Recherche Scientifique, Rue B. Grégory,
Sophia-Antipolis, 06560 Valbonne, France*

^b*STMicroelectronics, Rue Jean Monnet, F-38926 Crolles, France*

^c*Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne EPFL, 1015 Lausanne, Suisse*

^d*Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides LEPES, Centre National de la Recherche Scientifique, Av. des Martyrs,
Grenoble, France*

Received 16 February 2005; accepted 7 March 2005

Available online 15 April 2005

Communicated by R. Kern

Abstract

We report on the epitaxial growth of hexagonal *c*-axis GaN on Si(0 0 1) substrates by metalorganic vapor-phase epitaxy (MOVPE). High-temperature (HT) AlN buffers were used. The use of 4° misoriented Si(0 0 1) substrates allows the growth of GaN layers with a single crystal orientation and low roughness and mosaicity. Coalescence of the GaN films is obtained for thicknesses of about 1 μm. Crystal quality, strain state, polarity, and optical properties, assessed by transmission electron microscopy, X-ray diffraction and photoluminescence, are discussed and compared with those of GaN layers grown on Si(1 1 1) substrates.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.10.Nz; 61.14.Lj; 68.55.Jk; 78.55.Cr; 81.10.Aj; 81.05.Ea; 81.15.Gh; 81.65.Ya

Keywords: A1. Characterization; A1. Crystal structure; A1. Substrates; A3. Metalorganic vapor phase epitaxy; B1. Nitrides; B2. Semiconducting III–V materials

1. Introduction

GaN-based devices such as light-emitting diodes (LEDs), or high electron mobility transistors (HEMTs) are usually grown on sapphire (Al₂O₃) or silicon carbide (SiC) substrates. In spite of the

*Corresponding author. Tel.: +33 493 95 7827;
fax: +33 493 95 8361.

E-mail address: sj@crhea.cnrs.fr (S. Joblot).

high quality of the layers obtained on such substrates, silicon substrates are also interesting in terms of cost, availability, processing and integration. Hexagonal GaN has been already successfully deposited on Si(111) substrates either by metalorganic vapor-phase epitaxy (MOVPE) [1] and molecular beam epitaxy (MBE) [2]. However, silicon substrates with (001) orientation are more widely used in silicon technology and growth of GaN on such substrates should be preferred for future III–N devices integration.

Growth of GaN layers on silicon substrates entails some difficulties related to the very high reactivity of the silicon surface with nitrogen, the large lattice mismatch (−16.2%) and the large difference in thermal expansion coefficient (113%) with GaN. These problems are present for both the (001) and (111) orientations of silicon. The (001) silicon plane does not present a 6-fold symmetry like the (111) plane but a 4-fold symmetry more suitable for the epitaxial growth of a cubic phase. Moreover, the Si(001) nominal surface exhibits a 2×1 surface reconstruction with two types of domains rotated by 90° . Silicon atoms have dangling bonds which form oriented dimers toward the [110] direction for one domain (called S_A types terraces [3]) and toward the $[1\bar{1}0]$ for the other one (also called S_B types terraces [3]). Adjacent domains are separated by a monoatomic height step ($a_0/4$) and have successively a 2×1 and a 1×2 surface reconstruction. It has been shown that the presence of monoatomic steps leads to the formation of antiphase domains boundaries (ADBs) in GaAs grown on Si(001) [4] and a structure with two domains rotated by 30° during the growth of AlN [5]. To obtain a (001) silicon surface with only one type of domain, monoatomic steps must be annihilated by forming, for example, double atomic steps ($a_0/2$) on a (001) vicinal surface [4]. Indeed, it has been reported

that the use of Si(001) substrate with an off-cut of more than 4° towards [110] is effective to prevent the formation of two domains during the growth of AlN [6].

Some results have already been reported on the growth of hexagonal GaN on Si(001) substrate using different kind of intermediate layers like γ - Al_2O_3 [7], amorphous silicon film [8], sputtered AlN [9], low-temperature AlN (LT-AlN) or high-temperature AlN buffers (HT-AlN) [10,11].

In this paper, we report on the growth of GaN on Si(001) with HT-AlN buffer by MOVPE. Two types of substrates were used: nominal $\pm 0.5^\circ$ Si(001) substrates and misoriented substrates tilted by $4^\circ \pm 0.5^\circ$ toward the [110] direction. A decrease of the mosaicity of the final GaN layers is demonstrated by using misoriented silicon substrate and an annealing of the substrate at high temperature in high vacuum.

2. Experimental procedure

HT-AlN buffers and GaN layers were grown on Si(001) substrates by MOVPE in a Aixtron AIX-200 commercial reactor using trimethylaluminum (TMAI), trimethylgallium (TMGa) and ammonia (NH_3) precursors. The growth has been achieved on four kinds of substrates: nominal Si(001) and misoriented substrates without prior surface preparation (A and B, respectively), nominal Si(001) and misoriented substrates submitted to a thermal treatment at 1150°C in a high-vacuum separated chamber ($P = 10^{-6}$ Torr) followed by an anneal at 1000°C during 20 min (A' and B', respectively) (Table 1).

Prior to the growth, all Si(001) substrates were heated at 1150°C in the epitaxy chamber under mixed N_2/H_2 gases in order to remove the surface native oxide. Then, a 100 nm thick HT-AlN buffer

Table 1
Details of each substrates

	Nominal Si(001) substrate	Misoriented Si(001) substrate tilted by 4° towards [110]
Without thermal treatment	Sample A	Sample B
With thermal treatment	Sample A'	Sample B'

was grown at 1150 °C and at low-pressure (50 mbar). The choice of a high temperature for this buffer layer results from the optimisation of the growth of nitrides on Si(111) substrates [1] in this reactor. GaN was then deposited at 1150 °C and 100 mbar up to a thickness of 1.2 µm.

The crystal quality of the layers has been assessed by cross-section and plan view transmission electron microscopy (TEM) (200 kV), by convergent beam electron diffraction (CBED), by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Finally, optical properties of the GaN layers have been investigated by photoluminescence (PL) measurements at 10 K using an Ar frequency doubled laser excitation ($\lambda = 244$ nm).

3. Results and discussion

In the first stages, the growth of GaN on (001) Si is three-dimensional (3D) whatever the substrate. The coalescence occurs for a thickness of about 1.2 µm on Si(001) 4°-off while the films grown on nominal Si(001) remains 3D for the same thickness (Fig. 1). As a comparison, the growth of a GaN layer using the same scheme on a Si(111) substrate remains bi-dimensional (2D growth mode). Moreover, the thermal preparation of the substrate seems to facilitate the growth on nominal Si(001) since we notice an important difference of morphology between samples A and A'.

The $\theta : 2\theta$ XRD scan carried out on sample B shows the only presence of the wurtzite structure of GaN layers grown under these conditions on Si(001) substrates (Fig. 2). Consequently, it is confirmed that the thermodynamically stable wurtzite-GaN phase is formed and not the cubic phase, in spite of the 4-fold symmetry on silicon (001) surface. The growth direction is [0001]. This observation confirms the efficiency of using an AlN buffer layer grown at high temperature to obtain a [0001] single growth direction since the (10 $\bar{1}$ 1) or (10 $\bar{1}$ 2) reflections are not present. These last have been reported when the AlN buffer layer is grown at low temperature [11]. The [0001] direction of GaN is parallel to the [001] Si

direction on nominal substrate and is tilted by 4° to the [001] Si direction towards [110] Si on misoriented substrate. This indicates that the (0001) GaN growth plane is parallel to the substrate surface rather than to the (001) Si planes. This geometry helps to accommodate the lattice mismatch as reported in Ref. [6]. Moreover, XRD ϕ -scans of the (10 $\bar{1}$ 3) GaN plane (Fig. 3a–c) reveal that the growth occurs with two in-plane orientations rotated by 30° on nominal Si substrate while a single orientation is observed on Si(001) 4°-off as reported by Lebedev et al. [6] in the case of AlN growth. These two domains orientations are noted GaN_{SB} and GaN_{SA}, with $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ GaN_{SB}// [110]Si and $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ GaN_{SA}// [110]Si. The ratio of the integrated intensity of the peaks corresponding to GaN_{SA} and GaN_{SB} (sample A = 50%; sample A' = 46%; sample B = 2%; sample B' < 1%) shows the benefit of both the surface pre-treatment and the substrate misorientation, the latter being the most efficient for inducing a single domain growth. The misorientation and surface preparation stabilize double atomic steps on Si(001) with S_B type terraces [12,13]. These ones are known to be the most stable on Si(001) surface and are characterized by a dimer orientation parallel to the [1 $\bar{1}$ 0]Si direction [12]. Our experiments show that GaN replicates the AlN orientation and confirms that such S_B type terraces induces the epitaxial relationship $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ GaN // $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ AlN // [110]Si as already reported by Lebedev et al. [6] for the growth of AlN layer on Si(001). From Figs. 1 and 3, we conclude that the presence of two orientations limits the coalescence and has a primary role in the growth of GaN on Si(001). The full-width at half-maximum (FWHM) of the GaN (0002) peak deduced from XRD rocking curves ranges between 0.54° and 0.6° (1944–2160 arcsec) while it is only 0.22° (792 arcsec) for GaN grown on Si(111) with a similar thickness. This high value may be due to a large dispersion of the [0001] direction in the GaN crystal grains (Tilt) or to a limited grain diameter. The in-plane lattice parameter and tensile deformation in our GaN layers, measured by XRD, are 3.199 Å and 0.31%, respectively on the Si(001) 4°-off (sample B') which is similar to values obtained on Si(111).

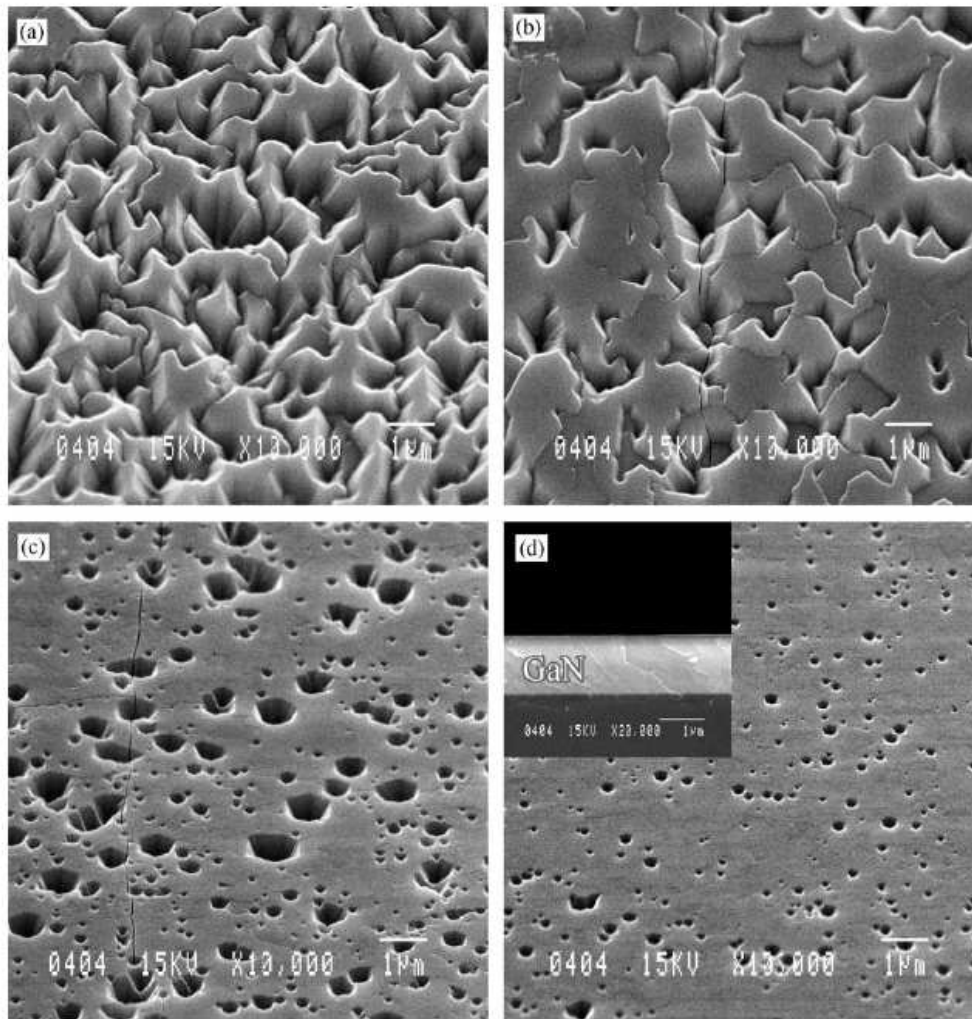


Fig. 1. SEM surface images of GaN(1.2 μm)/HT-AlN buffer layers grown on: (a) nominal Si(001) (sample A); (b) nominal Si(001) prepared by high vacuum thermal annealing (sample A'); (c) Si(001) 4°-off (sample B); (d) Si(001) 4°-off prepared by high vacuum annealing (sample B'). The inset in (d) is a SEM cross-section image of sample B'.

From this result, we conclude that the strain state in the GaN layer is totally relaxed during the growth since the tensile deformation is close to the 0.33% induced during the cool down by the difference in thermal expansion coefficients between GaN and silicon ($\varepsilon_{xx} = \Delta\alpha\Delta T$). Nevertheless, these GaN layers were cracked. In fact, without growth engineering by super-lattices [14,15] or intermediate layers [16], the tensile strain leads to the formation of cracks above a critical thickness. Cross-section TEM (CS-TEM) dark field images carried out on sample B' (Fig. 4a,b)

reveal mostly **a** type dislocations with $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ Burgers vector. Sometimes such dislocations are bended (arrow 1) which results from the lateral growth induced by the 3D growth mode [17]. Arrow 2 shows a large depression induced by the imperfect coalescence of two misoriented domains which is attested by the difference in the contrast in $(11\bar{2}0)$ dark field. The maximum twist is evaluated by plan view TEM (Fig. 6b) at 6.8° . This one is in good agreement with the mean twist of 3° estimated by the method presented by Srikant et al. [18] from the FWHM of the rocking

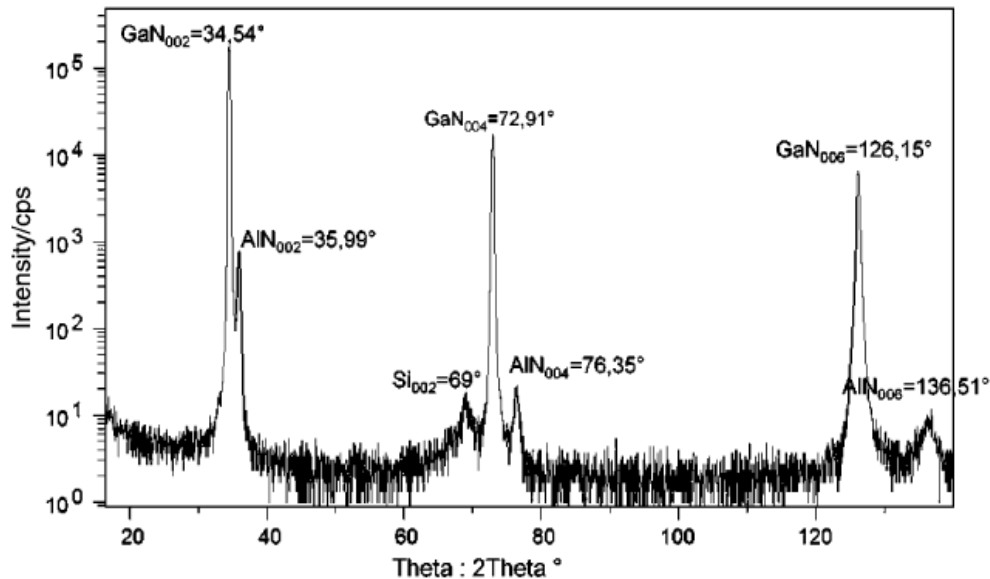


Fig. 2. X-ray $\theta : 2\theta$ scan confirms pure wurtzite GaN with a single [0001] growth orientation on sample B.

curves recorded on asymmetric reflections ($10\bar{1}1$) and ($20\bar{2}1$) by XRD. In comparison, this one is evaluated at 0.62° for samples grown on Si(111). The contribution of the second GaN_{SA} orientation (rotated by 30° from GaN_{SB}) is very low near the surface since this one does not appear on plan view TEM diffraction pattern. The presence of 1% of the second orientation calculated by XRD is certainly induced by disorientated domains present at the beginning of the growth at the AlN/GaN interface, which then disappeared during the coalescence of GaN_{SB} domains. Polarity is another important property in GaN layers; for instance, the spontaneous field direction is a key parameter for HEMT applications. Arrow 3 on Fig. 4a shows the presence of columnar defect. Fig. 5a–b are (0002) and (000 $\bar{2}$) dark field images in the $[10\bar{1}0]$ zone axis of such a column. The reversal of contrast between these two images demonstrates that it is an inversion domain (ID). The polarity of the matrix is determined by CBED. Fig. 5c compares an experimental CBED pattern to a simulated one and shows that the polarity is Gallium.

The plan view TEM image of the same sample (Fig. 6a) displays a threading dislocations density

of $9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ with a mean grain diameter evaluated to 200 nm, larger than the one of GaN layers grown on Si(111) substrates which is in the $2\text{--}5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ range with a mean grains size evaluated to 250 nm. The larger dislocations density of GaN grown on Si(001) results in the larger twist. Pure edge a-type dislocations accommodate slight in-plane misorientations (twist) between grains.

The optical properties of our samples have been studied by PL. Fig. 7 shows the near band edge luminescence spectra at 12 K of samples A', B and B', together with that of a sample grown on Si(111) simultaneously with samples B and B', for comparison. We shall first describe the spectrum of this last sample (Fig. 7a). It is dominated by neutral donor bound exciton recombinations (I_2 line) at 3.442 eV and A exciton recombinations at 3.452 eV. These energies indicate a (0001) biaxial tensile strain ϵ_{xx} of 3.5×10^{-3} [19]. The assignment of these transitions is confirmed by the reflectivity spectrum also shown in Fig. 5a. It displays strong A and C excitonic features, while the B exciton is not observed. Indeed, for such a tensile strain, the energy of B excitons is near that of A ones, and its optical oscillator strength for normal incidence

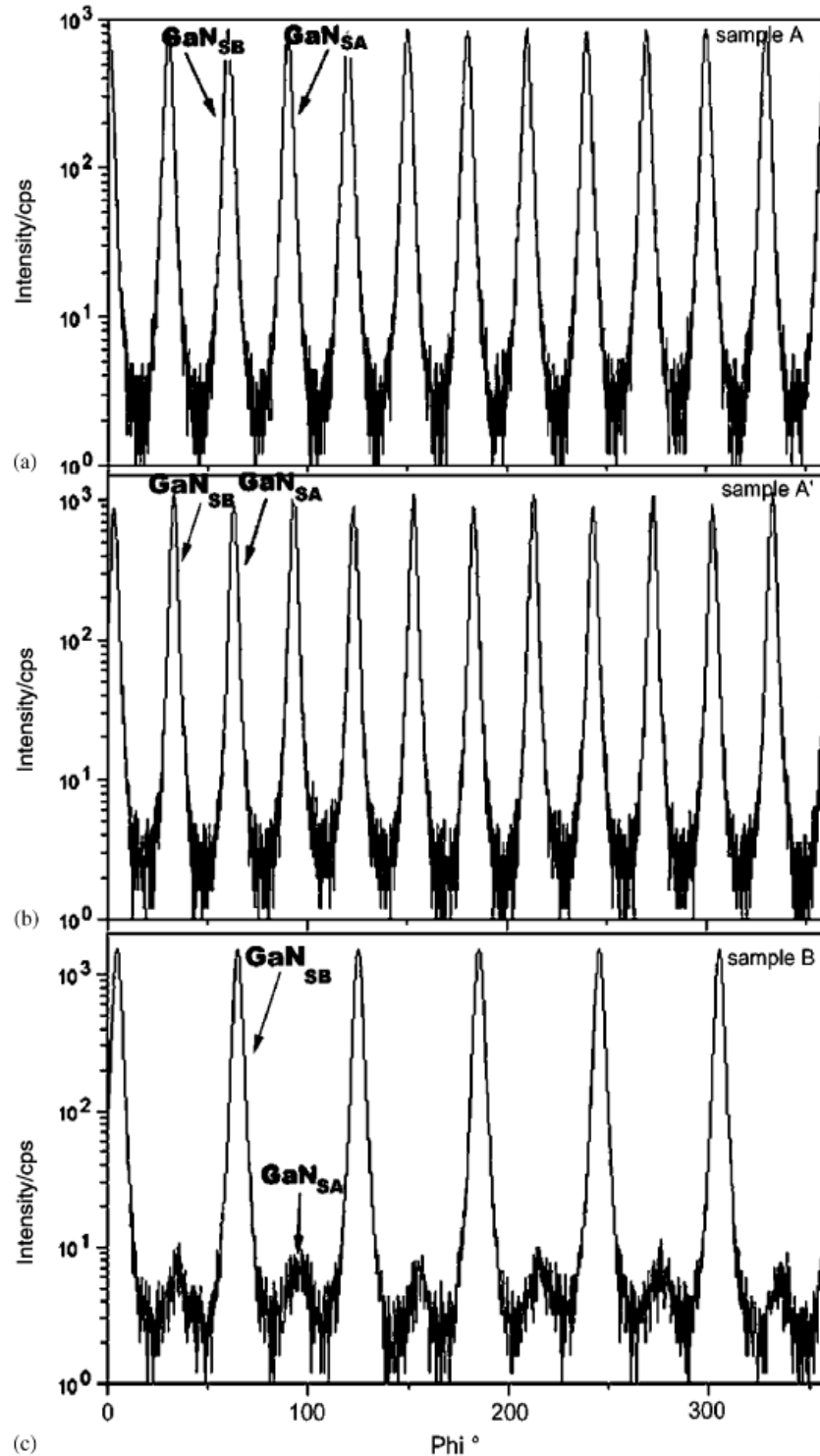


Fig. 3. (a) X-ray ϕ -scan of the asymmetric $(10\bar{1}3)$ reflection of the GaN layer grown on nominal Si(001) (sample A) showing a 12-fold symmetry characteristic of two domains orientations rotated by 30° . (b) X-ray ϕ -scan of the asymmetric $(10\bar{1}3)$ reflection of the GaN layer grown on nominal Si(001) annealed in high vacuum (sample A'). (c) X-ray ϕ -scan of the asymmetric $(10\bar{1}3)$ reflection of the GaN layer grown on Si(001) 4° -off (sample B). The 6-fold symmetry shows the presence of one dominant domain.

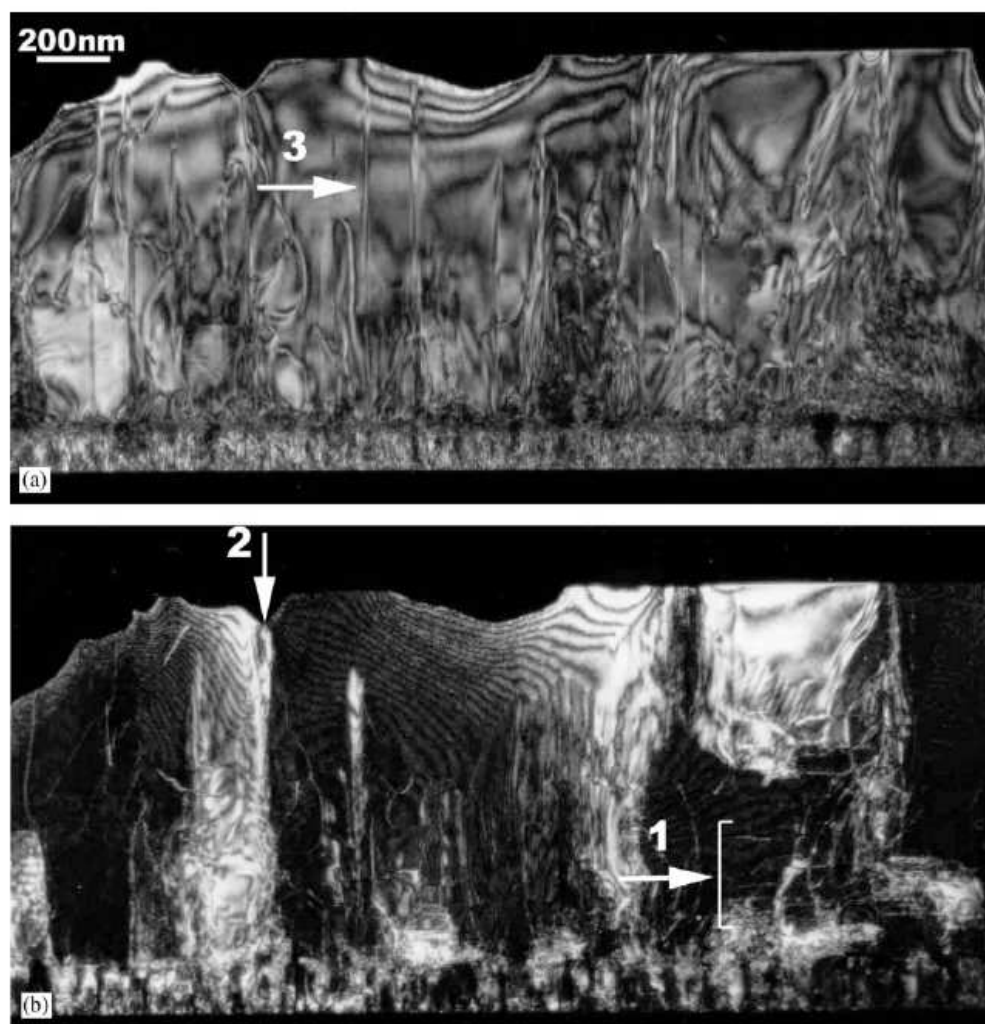


Fig. 4. Cross-section TEM dark field images of sample B' (a) $g = (0002)$ and (b) $g = (11\bar{2}0)$.

photons is very low [19]. A shoulder on the PL spectrum near 3.420 eV is the two electron satellite of I_2 line, indicating a dominant donor about 30 meV deep, i.e. most likely Si. The broad band near 3.27 eV is a donor acceptor pairs (DAP) band involving the usual ~ 220 meV deep residual acceptor in GaN. In this energy range, DAP transitions involving Mg, Si, C or other acceptors have been reported [20].

The PL spectrum of sample A', grown on a nominal (001) substrate, is shown in Fig. 5b. The peak energy is 3.467 eV and corresponds again to donor-bound exciton recombinations. Knowing that the A excitonic gap of relaxed GaN is

3.477 ± 0.001 eV and that the binding energy of excitons to neutral donors is 6 meV in the average, we deduced that sample A' is almost relaxed ($\epsilon_{xx} < 10^{-3}$). We attribute the observation of unstrained GaN to the uncomplete coalescence of the layer, as shown in Fig. 1b.

The PL spectra of the GaN layers grown on the vicinal 4° off (001) substrates (Figs. 7c and d) look pretty much like that of GaN grown on (111)Si (Fig. 7a). The peak energies are 3.455 and 3.448 eV for samples B and B', respectively, indicating a tensile strain of the order of 3×10^{-3} , in good agreement with our XRD results. Comparing with sample A', this large tensile strain is due to the

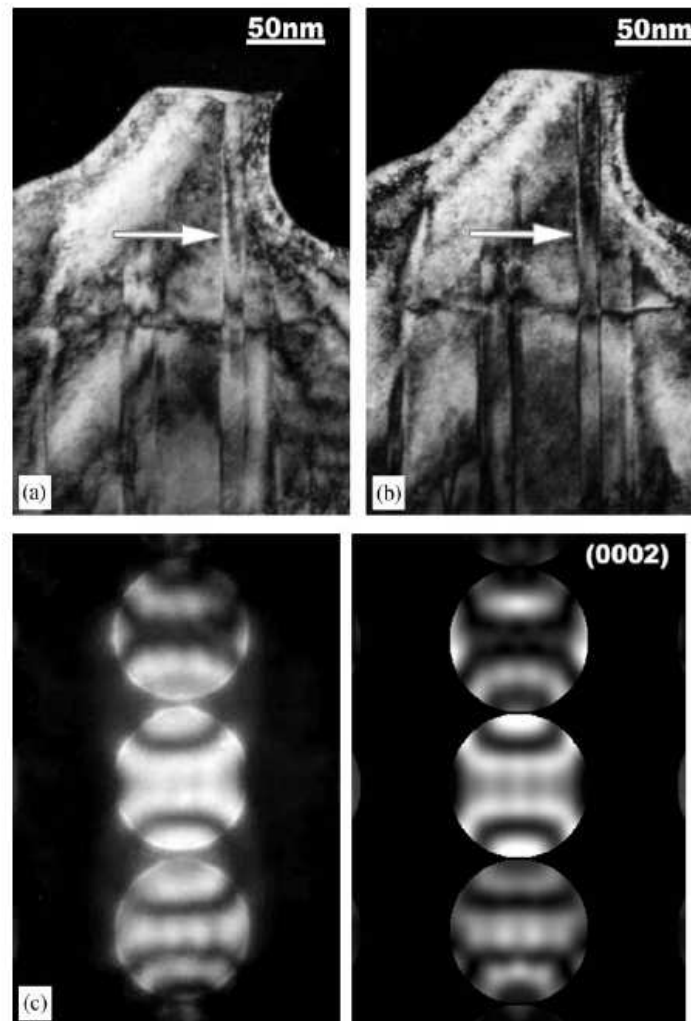


Fig. 5. Cross-section TEM dark-field images of sample B' in (a) $g = (00\ 0\ 2)$ and (b) $g = (00\ 0\ \bar{2})$. (c) CBED pattern and on the right the simulation obtained for a gallium polarity (thickness ≈ 90 nm).

compact nature of the layers. However, we note that the band edge peaks are unresolved and broad, with a full-width at half-maximum of 42 and 35 meV, respectively, for samples B and B'. These large values can be due to a large strain inhomogeneity of the layers, but also to a strong unintentional n-type doping, in the mid 10^{18} cm^{-3} range. Note, anyhow the beneficial effect of the thermal annealing of Si, the PL spectrum of sample B' being sharper than that of sample B. The bands at 3.271 eV (sample B) and 3.262 eV (sample B') are noted DAP in the figure, though they could rather correspond to electrons to acceptors recombinations (eA^0 transitions).

4. Conclusions

Coalesced hexagonal *c*-axis GaN layers have been grown by MOVPE on Si(001) substrate. Si(001) misoriented by 4° has been used to prevent the presence of two different GaN orientations induced by the silicon surface and for improving coalescence. Moreover, the effectiveness of a thermal treatment of the substrate in high vacuum chamber prior to the growth has been confirmed. Finally, in spite of larger crystalline mosaicity than GaN layers grown on Si(111), these GaN layers grown on Si(001) 4° -off towards [110] exhibit a pure wurtzite structure, a Ga-polarity in majority

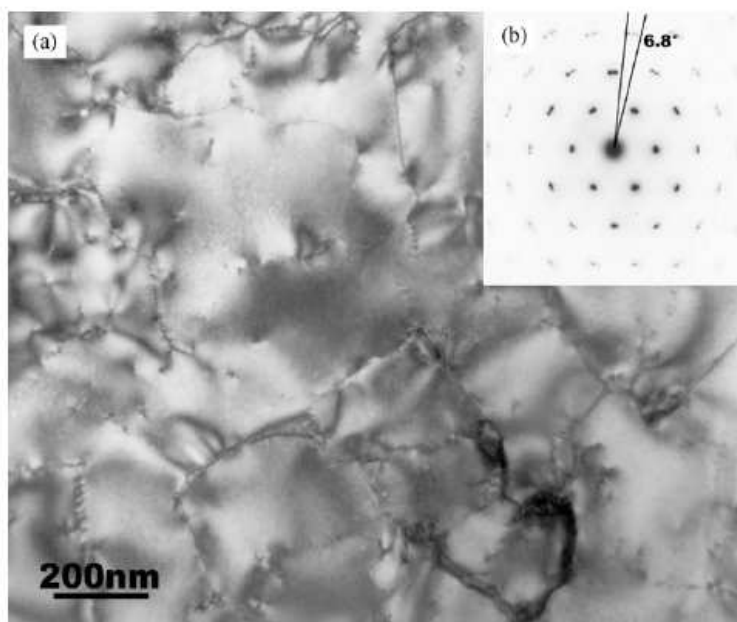


Fig. 6. (a) Plan-view TEM picture of a GaN film grown on Si(001) substrate with a 4° off-cut (sample B'). (b) Plan-view TEM diffraction pattern following the [0001] zone axis.

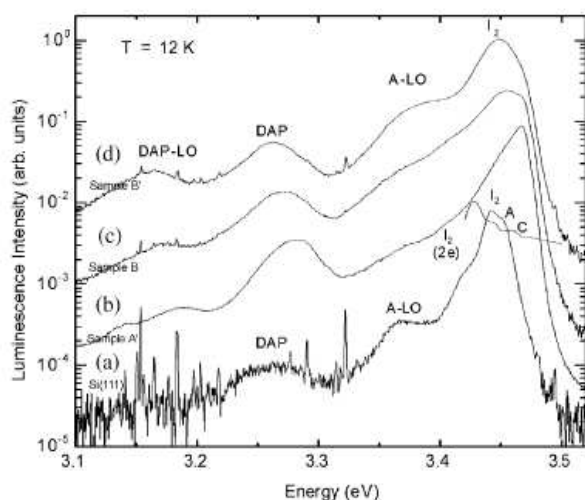


Fig. 7. (a) Photoluminescence spectra at 12 K of epitaxial GaN layers grown on Si(111) (with its reflectivity spectrum), (b) on nominal Si(001), (c) on Si(001) misoriented by 4° without thermal annealing and (d) on Si(001) misoriented by 4° with thermal annealing. Curves have been vertically shifted for more clarity.

in spite of some Inversion Domains (IDs) and a relatively narrow photoluminescence line width. Nevertheless, these GaN layers were cracked due

to the tensile strain induced by the difference in thermal expansion coefficients between GaN and silicon. Specific stack-engineering must be optimised to limit the formation of cracks and to obtain a crack-free GaN layer grown on Si(001).

Acknowledgements

This work is supported by the French Office “Ministère de l’économie des finances et de l’industrie” in project “développement en micro-électronique Nano 2008”.

References

- [1] H. Lahrèche, P. Vennéguès, O. Tottereau, M. Laügt, P. Lorenzini, M. Leroux, B. Beaumont, P. Gibart, *J. Crystal Growth* 217 (2000) 13.
- [2] F. Semond, Y. Cordier, N. Grandjean, F. Natali, B. Damilano, S. Vézian, Jean Massies, *Phys. Stat. Sol. A* 188 (2) (2001) 501.
- [3] D.E. Aspnes, J. Ihm, *Phys. Rev. Lett.* 57 (24) (1986) 3054.

- [4] S.F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, H. Morkoç, H. Zabel, C. Choi, N. Otsuka, J. Appl. Phys. 68 (1990) R31.
- [5] V. Lebedev, J. Jinschek, U. Kaiser, B. Schröter, W. Richter, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2029.
- [6] V. Lebedev, J. Jinschek, J. Kräusslich, U. Kaiser, B. Schröter, W. Richter, J. Crystal Growth 230 (2001) 426.
- [7] L. Wang, X. Liu, Y. Zan, D. Wang, D. Lu, Z. Wang, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 109.
- [8] X. Zhang, S. Chua, P. Li, K. Chong, Z. Feng, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 1984.
- [9] J. Wan, R. Venugopal, M.R. Melloch, H.M. Liaw, W.J. Rummel, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 1459.
- [10] J.R. Gong, M.F. Yeh, C.H. Wang, J. Crystal Growth 247 (2003) 261.
- [11] F. Schulze, A. Dadgar, J. Bläsing, A. Krost, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 4747.
- [12] O.L. Alerland, A. Nihat Berker, J.D. Joannopoulos, D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. 64 (20) (1990) 2406.
- [13] T. Sakamoto, G. Hashiguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L78.
- [14] S.A. Nikishin, N.N. Faleev, V.G. Antipov, S. Francoeur, L. Grave de Peralta, G.A. Seryogin, H. Temkin, T.I. Prokofyeva, M. Holtz, S.N.G. Chu, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 2073.
- [15] E. Feltin, B. Beaumont, M. Laügt, P. De Mierry, P. Vennéguès, H. Lahrèche, M. Leroux, P. Gibart, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3230.
- [16] A. Reiher, J. Bläsing, A. Dadgar, A. Diez, A. Krost, J. Crystal Growth 248 (2003) 563.
- [17] H. Lahrèche, P. Vennéguès, B. Beaumont, P. Gibart, J. Crystal Growth 205 (1999) 245.
- [18] V. Srikant, J.S. Speck, D.R. Clarke, J. Appl. Phys. 82 (9) (1997) 4286.
- [19] H. Lahrèche, M. Leroux, M. Laügt, M. Vaille, B. Beaumont, P. Gibart, J. Appl. Phys. 87 (2000) 577.
- [20] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, P. Gibart, J. Appl. Phys. 86 (1999) 3721 and references therein.

Performance of Unstuck Γ Gate AlGaIn/GaN HEMTs on (001) Silicon Substrate at 10GHz

J-C. GERBEDOEN^{#1}, A. SOLTANI¹, N. DEFRANCE¹, M. ROUSSEAU¹, C. GAQUIERE¹, J-C. DE JAEGER¹,

S. JOBLLOT², Y. CORDIER²

¹IEMN, UMR-CNRS 8520, USTL, Avenue Poincaré, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

[#]Jean-Claude.Gerbedoen@iemn.univ-lille1.fr

²CRHEA-CNRS, rue Bernard Grégory, Sophia Antipolis, 06560 Valbonne, France

Abstract - This paper shows the capability of AlGaIn/GaN High Electron Mobility Transistors (HEMTs) on (001) oriented silicon substrate with 300nm gate length using unstuck Γ gate for low cost device microwave power applications. The total gate periphery of 300 μ m, exhibits a maximum DC drain current density of 600mA/mm at $V_{DS}=7V$ with an extrinsic transconductance ($g_{m, max}$) around 200mS/mm. An extrinsic current gain cutoff frequency (f_T) of 37GHz and a maximum oscillation frequency (f_{max}) of 55GHz are deduced from S_{ij} parameters measurements. At 10GHz, an output power density of 2.9W/mm associated to a power added efficiency (PAE) of 20% and a linear gain of 7dB are obtained at $V_{DS}=30V$ and $V_{GS}=-2V$.

I. INTRODUCTION

The AlGaIn/GaN High Electron Mobility Transistors (HEMTs) on SiC substrate represent the most promising devices for millimeter-wave power applications [1]. In this contribution, devices are fabricated on a (001) oriented silicon substrate presenting the advantages to be the cheapest due to the availability of substrate on a large scale and finally the possibility of co-integration with MOS technology. Up to now, many efforts were realized on the Si (111) substrate and many publications have shown good power performances. For these devices the state of the art is 7W/mm at 10GHz [2] and 5.1W/mm at 18GHz [3]. Nowadays, there is also a challenge to fabricate devices on Si (001) orientation substrate to reduce more and more the material cost and to be compatible with Silicon technology. Recently, devices fabricated on Si (001) substrate with 100nm Si_3N_4 Γ gate technology have demonstrated a microwave power performance of 1W/mm at 2.15GHz [4]. This performance can be enhanced by improving material quality [5] as well as device technology, as reported by Palacios et al with associated to Ge-spacer technology [6]. The present paper describes the cutoff frequency capabilities and microwave power performance, obtained on transistor fabricated on this kind of substrate, and the fabrication process aimed to take advantage of the good material properties. The Γ gate structure is optimised with the help of a 2D-energy-balance model developed at our laboratory [7]. This study opens a new field of interest for GaN-based devices on low cost silicon substrate for telecommunication and general public power application.

II. MATERIAL GROWTH

The heterostructures used in the present study are grown at CRHEA with the collaboration of ST-Microelectronics on a High Resistive (HR) (001) silicon substrate ($\rho > 5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$) with a misorientation of 6° toward the (110) direction. Ammonia (NH_3) is used as the nitrogen precursor during the growth by molecular beam epitaxy (MBE). The epitaxial structure consists of a 1.2 μ m thick of AlN/GaN stress accommodation layer, a 0.8 μ m thick of GaN buffer, a 1nm thick of AlN spacer layer to improve the carrier confinement in the 2D electron gas [8], a 25nm thick of $Al_{0.24}Ga_{0.76}N$ barrier and 1nm thick of unintentionally doped GaN cap layer. In comparison with the first results published [4] the threading dislocation density has been divided by a factor 2 and is estimated at $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ by plane-view TEM (Transmission Electronic Microscopy) [5]. This improvement is mainly due to the optimization of the AlN/GaN stress accommodation layer. Finally, the use of this layer allows growing a AlGaIn/GaN structure free of cracks by accommodating the tensile strain induced by the difference in thermal expansion coefficient between GaN and Si during the cool down from 800°C to room temperature.

III. DEVICE SIMULATION

A scheme of the final structure is presented in fig. 1.

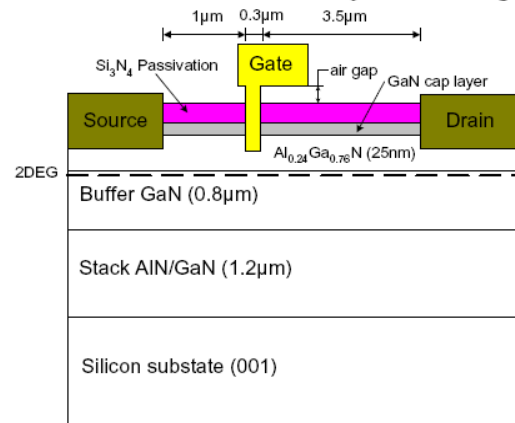


Fig. 1: Structure of AlGaIn/GaN HEMT on silicon substrate oriented (001).

In a first time, in order to optimise the gate shape, a 2D-energy-balance simulation was carried out. The model is based on the conservation equations deduced from Boltzmann's equation and coupled to Poisson's equation. The optimisation of the Γ gate extension towards the drain is performed by means of the study of the electric field and carrier energy determined by the model.

The figure 2 presents the distribution of the electric field in the 2DEG channel (E_x) for different Field-Plate lengths (L_{FP}) ranging from $0\mu\text{m}$ to $1.2\mu\text{m}$. On a general way, the peak electric field reduction is already important for small field plate length. When using very long field plate, the gain is reduced when the Field Plate length reaches $0.4\mu\text{m}$. This reduction of the peak electric field can explain an improvement of the breakdown voltage for mainly two reasons: first, a spreading of the electric field leads to a spreading of the average energy of electrons, reducing impact ionisation. The other reason is a drop of the electric field at the gate exit improving also the gate breakdown by reducing the tunnelling current across the Schottky contact. Furthermore the theoretical study showed that the Γ gate extension involves an increase of the parasitic capacitances. Consequently, the best compromise taking into account the possibility to increase the breakdown behaviour keeping good performance at the operating frequency (10GHz) was $0.4\mu\text{m}$.

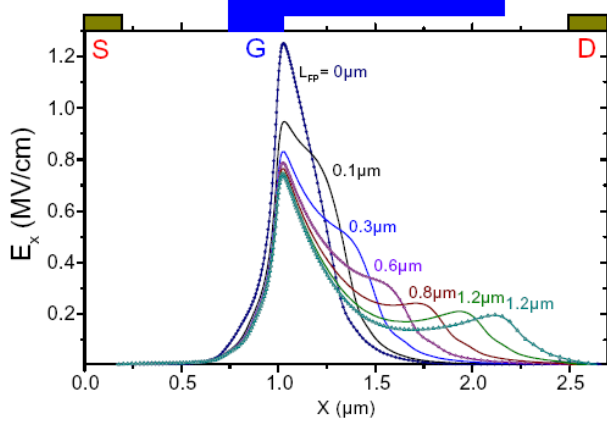


Fig. 2: Distribution of the electric field in the channel for the Γ gate at $V_{DS}=30\text{V}$ and $V_{GS}=-2\text{V}$.

IV. DEVICE PROCESSING

The fabrication of AlGaIn/GaN HEMT on (001) oriented silicon substrate with 300nm gate length using a recess starts with the deposition of a Si_3N_4 film passivation around 80nm thick by plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) at 340°C . The source and drain ohmic contacts are defined by electron beam lithography on the Si_3N_4 layer and then etched by highly anisotropic CHF_3/CF_4 plasma to open Si_3N_4 . More than half of the barrier layer is etched by digital etching due to the presence of an AlN layer in the structure involving ohmic contact formation difficulties. Digital etching technique consists in an oxidation of the semiconductor surface by oxygen plasma in Reactive Ion Etching (RIE) at 50W , 300mTorr since 40sec followed by a desoxidation by HCl solution, to selectively remove this oxide layer [9]. Low power is used to minimise as possible the degradation of the 2DEG channel [10]. This process provide an etch linearity

($\sim 0.6\text{nm}$ per cycle), a good reproducibility and very good roughness surface (RMS is about 0.8nm after process). A 13nm depth recess is performed using 22 cycles of this two-steps etching process to enhance the contact resistance. An annealing at 400°C for 15min under nitrogen is carried out to repair damage due to the etching [10]. The contacts are formed using a Rapid Thermal Annealing (RTA) of evaporated Ti/Al/Ni/Au ($12/200/40/100\text{nm}$) metallization at 870°C for 30s under nitrogen atmosphere. Transmission Line Method (TLM) measurement shows that ohmic contact recess strongly improves the contact resistance, from about $4\Omega\cdot\text{mm}$ for unrecessed ohmics to $0.7\text{--}0.8\Omega\cdot\text{mm}$ after recess depth optimization. The mesa isolation is defined by He^+ ion multiple implantations based on different doses and energies through the Si_3N_4 passivation. To realize the footprint defined by electron beam lithography, the Si_3N_4 layer is etched using the same anisotropic plasma than for ohmic contact, permitting to reduce the resist undercut. This step is very important for the gate foot definition. The gate foot is then slightly recessed using digital etching technic in the barrier layer. A 10nm depth gate recess is carried out corresponding to 17 digital etching cycles. Then, the wafer is annealed at 400°C for 15min under nitrogen for the same reason than previously. A 40nm thick Germanium (Ge) sacrificial layer is then deposited by evaporated technique on the Si_3N_4 layer. Second e-beam lithography is used to open the Ge layer at the gate foot place. After, a third lithography, using a bilayer resist, making the lift-off easier, permits to define the Γ gate on the Ge and Si_3N_4 opening with about 400nm extension of the top gate at the drain side corresponding to the optimum value obtained from simulation (fig. 2). The gate metallization used is based on evaporated Pt/Ti/Pt/Au ($25/25/25/200\text{nm}$). Then, the sacrificial layer is removed by a wet chemical etching solution based on H_2O_2 . The gate obtained is then unstuck from the Si_3N_4 layer permitting an important decrease of parasitic capacitive elements under the gate top with an air gap of 40nm [6]. The device features are $2\times 150\mu\text{m}$ gate width with drain-gate spacing from 1.5 to $3.5\mu\text{m}$, a gate-source spacing of $1\mu\text{m}$ and a gate length (L_G) of 300nm . Hall effect measurement shows a sheet carrier density of $1.04\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$, an electron mobility of $1718\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ and a sheet square resistance of about $352\Omega/\text{sq}$ at room temperature.

V. MEASUREMENT RESULTS

A. Static characteristics

The devices selected for measurement have a drain-gate distance $L_{GD}=3.5\mu\text{m}$. The DC characteristics are measured with programmable alimentation multi-slots like HP4142 or Agilent 5270. The figure 3 shows that a drain current density $I_{DSS}=600\text{mA/mm}$ is obtained at $V_{DS}=7\text{V}$. The pinch-off voltage is around -5.5V .

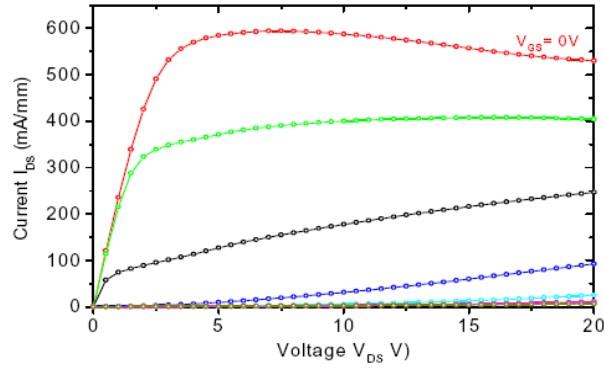


Fig. 3: Static I_{DS} - V_{DS} characteristics of a $2 \times 150 \times 0.3 \mu m^2$ AlGaIn/GaN HEMT. V_{GS} swept from -6V to 0V by step of 1V.

An extrinsic peak transconductance ($g_{m \max}$) of about 200mS/mm is measured at a gate bias of -2.2V for a drain bias of 20V. The figure 4 shows the Schottky characteristics with and without annealing at 350°C for 15min under nitrogen atmosphere. Improvement of the Schottky contact behavior is noted after annealing under reverse and forward bias conditions, showing a decrease of the trapping phenomena under the gate.

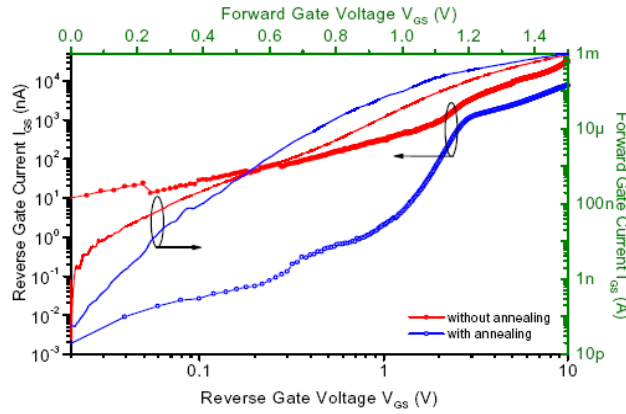


Fig. 4: I_{GS} - V_{GS} measurement with and without annealing post metallisation at 350°C.

Without annealing, the reverse gate current leakage is around 200μA/mm at $V_{GS} = -10V$ and drops to 54μA/mm for the annealing Schottky contact. Under forward gate bias conditions, the Schottky barrier height (Φ_b) is 0.4eV associated to an ideality factor (η) of 4 before annealing. After annealing, these values are 0.7eV and 2 respectively. The breakdown voltage measured under transistor configuration is about 200V at pinch-off.

B. RF Measurements

Small signal microwave measurements were also carried out on this transistor under probes. The calibration procedure is performed on wafer, in the probes plane, using a TRM method with a 40GHz Power Network Analyzer (PNA) type E8363B. S-parameters are measured in the 250MHz to 40GHz frequency range. The value of the unity current gain cutoff frequency (f_T) is determined by the extrapolation of the current gain $|h_{21}|$. The maximum oscillation frequency (f_{max}) is determined from the Mason's gain.

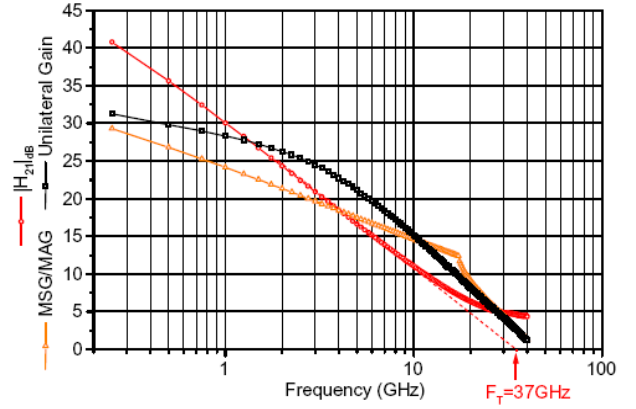


Fig. 5: Measured current gain versus frequency and maximum available gain versus frequency for a $2 \times 150 \times 0.3 \mu m^2$.

The fig.5 shows the current gain (h_{21}) and the maximum available gain (MAG) versus frequency. The deduced extrinsic f_T and f_{max} values are 37GHz and 55GHz respectively at $V_{DS} = 20V$ and $V_{GS} = -2V$. These measurements are obtained without access lines deembedding. This good RF performance is attributed to the optimized device processing (Γ gate extension and mushroom spacer technology) and also to the high material quality (HR buffer even in microwave conditions).

C. Pulsed Measurements

Pulsed measurements under probes are also carried out in order to determine the trapping phenomenon influence and the thermal effects. The figure 6 shows the DC pulse $I_{DS}(V_{GS}, V_{DS})$ characteristics for different quiescent bias points. The results obtained at $V_{DS0} = 0V$ and $V_{GS0} = 0V$ give reference characteristics where the thermal effects are avoided. In this configuration, the maximum I_{DS} current at $V_{GS} = 0V$ is 209mA corresponding to 693mA/mm, a little bit higher than the DC measurement (fig. 3). At $V_{DS0} = 0V$ and $V_{GS0} = -6V$, corresponding to the pinch-off voltage, the influence of the gate lag effects involves a reduction of the drain current. This phenomenon is classically explained by the activation of traps mainly located near the surface and under the gate. From the quiescent bias point $V_{DS0} = 20V$ and $V_{GS0} = -6V$, the drain lag effects are observed. This phenomenon is due to the activation of traps levels within the buffer.

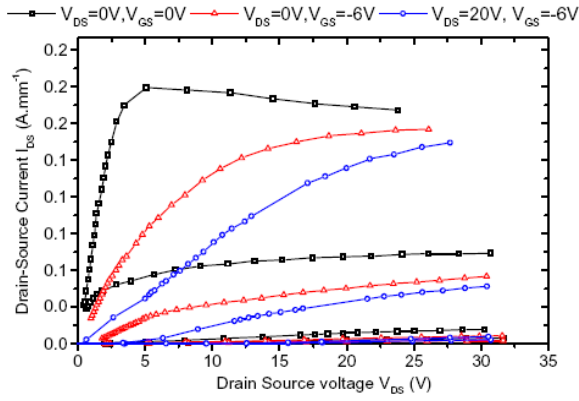


Fig. 6: DC Pulsed I_{DS} - V_{DS} measurement of a $2 \times 150 \times 0.3 \mu m^2$ at three quiescent point

The pulse duration used is 400ns with a duty cycle of 0.4%. At $V_{DS0}=20$ V, the current drop is 11% and 25% due to respectively the gate and drain lag effect showing that the trapping phenomena is not too important for this new device and that good microwave power performance can be expected. The drain lag effect involves a drop of the maximum drain current associated to an increase of the access resistance. This phenomenon is usually observed on different nitride based transistor whatever the substrate nature. Nevertheless, an increase of the knee voltage is observed. It can be improved by a pretreatment before Si_3N_4 deposition.

VI. LARGE SIGNAL CHARACTERIZATION

At last, large signal power measurement under probe is performed at 10GHz. It is based on an active load-pull setup permitting to get the optimum load impedance especially for small transistor. At the bias point $V_{DS}=30$ V and $V_{GS}=-2$ V corresponding to class A operation, selected devices show good microwave power performance (fig. 7).

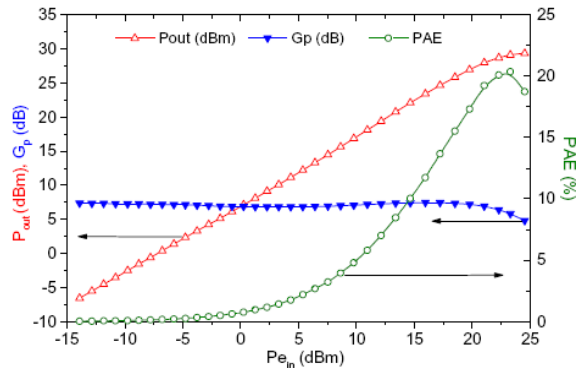


Fig. 7: Power density P_{out} (dBm) vs P_{inj} (dBm) (Red line); Power gain GP (dB) (Blue line) and Power added efficiency PAE (%) (Black line)

An output power density of 2.9W/mm associated to a maximum Power Added Efficiency (PAE) of 20% and a linear gain of about 7dB is obtained. It is noted that the optimum load impedance is not critical for this transistor. Furthermore, the microwave power performance can be enhanced increasing the V_{DS} bias point. But unfortunately, in this process the Schottky contact was not enough electrically robust. This result constitutes the large signal state of art at

10GHz and is very promising for next III-N based power transistors on (001) silicon substrate.

VII. CONCLUSIONS

Unstuck Γ gate AlGaIn/GaN HEMTs grown on (001) Silicon substrate were fabricated. A record output power density as high as 2.9W/mm was obtained at 10GHz with a Γ gate extension of 400nm. The transistors exhibit extrinsic f_T and f_{max} values of respectively 37GHz and 55GHz at $V_{DS}=20$ V and $V_{GS}=-2$ V. These results show the capability of these transistors for low cost microwave power applications such as telecommunication base stations. Furthermore, this new way is compatible with the Silicon technology for circuit fabrication. Compared to previous results [4], the improvement is due to better epitaxial layer structure on Si (001) combined with optimized technological processing steps using a unstuck Γ gate.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank the DGA (Direction Générale pour l'Armement) for the financial support under contract n°06-137606/DGA/D4S/MRIS. The work on material growth is supported by the French Office "MINEFI" in the frame of the project "Nano2008". They also acknowledge E. Morvan from TRT (Thales Research Technology) for his collaboration.

REFERENCES

- [1] Y.-F. Wu, A. Saxler, M. Moore, R. P. Smith, S. Sheppard, P. M. Chavarkar, T. Wisleder, U. K. Mishra, and P. Parikh, "30 W/mm GaN HEMTs by Field Plate Optimization", *IEEE Transactions on Electron Devices*, **25** (3) (2004) 117-119.
- [2] D.C. Dumka, C.Lee, H. Q. Tserg, P. Saunier, and M. Kumar, "AlGaIn/GaN HEMTs on Si substrate with 7 W/mm output power density at 10 GHz", *IEEE Electronics Letters*, **40** (16) (2004) 1023-1024.
- [3] D. Ducatteau, A. Minko, V.Hoel, E. Morvan, E. Delos, B. Grimbart, H. Lahrech, P. Bove, C. Gaquière, J.-C. De Jaeger and S. Delage, "Output Power Density of 5.1 W/mm at 18 GHz With an AlGaIn/GaN HEMT on (111) Si Substrate", *IEEE Electron Device Letters*, **27** (1) (2006) 7-9.
- [4] S. Boulay, S. Touati, A.A. Sar, V. Hoel, C. Gaquière, J.-C. De Jaeger, S. Joblot, Y. Cordier, F. Semond and J. Massies, "AlGaIn/GaN HEMTs on a (001) oriented Silicon Substrate Based on 100 nm SiN Recessed Gate Technology for Microwave Power Application", *IEEE Transactions on Electron Devices*, **54** (2007) 2843-2848.
- [5] S. Joblot, Y. Cordier, F. Semond, S.Chenot, P. Vennégues, O. Tottreau, P. Lorenzini, and J. Massies, "AlGaIn/GaN HEMTs grown on silicon (001) substrates by molecular beam epitaxy", *Superlattices Microstruct.*, **40** (2006) 295-299.
- [6] T. Palacios, E. Snow, Y. Pei, A. Chakraborty, S. Keller, S.P. DenBaars and U. K. Mishra, "Ge-Spacer Technology in AlGaIn/GaN HEMTs for mm-Wave Applications", *Electron Devices Meeting*, (2005). IEDM Technical Digest. IEEE International.
- [7] M. Rousseau, J.D. Delemer, J.-C. De Jaeger, and F. Dessenne, "Two-dimensional hydrodynamic model including inertia effects in carrier momentum for power millimetre-wave semiconductor devices", *Solid-State Electronics*, **47** (8) (2003) 1297-1309.
- [8] S. Joblot, Y. Cordier, F. Semond, P. Lorenzini, S. Chenot and J. Massies, "AlGaIn/GaN HEMTs on (001) silicon substrates", *Electron Lett.*, **42** (2006) 117-118.
- [9] D. Buttar, S. Heikman, S. Keller, and U.K. Mishra, "Digital etching for highly reproducible low damage gate recessing on AlGaIn/GaN HEMTs", *IEEE Lester Eastman conf.*, (2002) 461-469.
- [10] J. Lee, D. Liu, H. Kim, and W. Lu, "Post annealing effect on device performance of AlGaIn/GaN HFETs", *Solid State Elec.*, **48** (2004) 1855-1859.